

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jure Žigon

**UTRJEVANJE LEPILNIH MEŠANIC IZ UTEKOČINJENEGA LESA
IN UREA-FORMALDEHIDNEGA LEPILA**

Diplomski projekt
Univerzitetni študij – 1. stopnja

**CURING OF ADEHSIVE MIXTURES OF LIQUEFIED WOOD AND
UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE**

B. Sc. Thesis
Academic Study Programmes

Ljubljana, 2012

Diplomski projekt je zaključek Univerzitetnega študija lesarstva – 1. stopnje. Izvedbe meritev in testiranja preizkušancev so bila opravljena na Oddelku za lesarstvo, Biotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljana, v laboratorijih Katedre za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin.

Senat Oddelka za lesarstvo je dne 12. 1. 2012 odobril naslov diplomskega projekta in za mentorja imenovalizr. prof. dr. Milana Šerneka, za recenzenta pa prof. dr Marka Petriča.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Naloga je rezultat lastnega raziskovalnega dela.

Jure Žigon

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Du1
DK	UDK 630*824.86
KG	diferenčna dinamična kalorimetrija/reološke lastnosti/strižna trdnost/utekočinjen les/urea-formaldehidno lepilo
AV	ŽIGON, Jure
SA	ŠERNEK, Milan (mentor)/PETRIČ, Marko (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2012
IN	UTRJEVANJE LEPILNIH MEŠANIC IZ UTEKOČINJENEGA LESA IN UREA-FORMALDEHIDNEGA LEPILA
TD	Diplomski projekt (univerzitetni študij – 1. stopnja)
OP	IX, 49 str. 10 pregl., 30 sl., 1 pril., 20 vir.
IJ	sl
JI	sl/en
AI	Les smo utekočinili z uporabo etilen glikola in žveplove(VI) kisline. Pripravili smo lepilne mešanice z različnimi deleži utekočinjenega lesa (UL) in urea-formaldehidnega (UF) lepila in izmerili čas do začetka želiranja. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo in reometrom smo spremljali proces utrjevanja izbranih lepilnih mešanic. Opravili smo tudi preizkuse strižne trdnosti lepilnih spojev, narejenih iz predhodno proučevanih lepilnih mešanic. Rezultati so nam podrobneje pokazali, pri kateri temperaturi se je začelo želiranje posamezne lepilne mešanice in procese, ki so se pojavili v lepilnih mešanicah pri višjih temperaturah. Najkrajše čase želiranja so dosegle lepilne mešanice z dodatkom UL pri 30 % in 40 %. Želiranje lepilnih mešanic se je pričelo v temperaturnem območju med 95 °C in 135 °C, UF lepilo pa je s komponentami UL reagiralo pri temperaturah med 135 °C in 190 °C. Najvišjo strižno trdnost je dosegel lepilni spoj, narejen z lepilno mešanico iz 10 % UL in 90 % UF lepila.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN Du1
DC UDC 630*824.86
CX differential scanning calorimetry/rheological characteristics/shear strength/liquefied wood/urea-formaldehyde adhesive
AU ŽIGON, Jure
AA ŠERNEK, Milan (supervisor)/PETRIČ, Marko (reviewer)
PP SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c. VIII/34
PB University of Ljubljana, Biotechnical Faculty, Department of Wood Science and Technology
PY 2012
TI CURING OF ADHESIVE MIXTURES OF LIQUEFIED WOOD AND UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE
DT B. Sc. Thesis (Academic Study Programmes)
NO IX, 49 p., 10 tab., 30 fig., 20 ref.
LA sl
AL sl/en
AB We liquefied wood using ethylene glycol and sulphuric(VI) acid. We prepared adhesive mixtures with different proportions of liquefied wood (LW) and urea-formaldehyde (UF) adhesive, and measured the time to start gelling. Using differential scanning calorimetry and rheometer we monitored the process of curing of the selected adhesive mixtures. To confirm the results we passed the test of shear strength of adhesive joints made from previously studied adhesive mixtures. The results show in detail at which temperature gelling starts for each of adhesive mixtures and processes that occur in adhesive mixtures at higher temperatures. The mixtures containing 30 % and 40 % LW, reach the minimum gelling times. The adhesive mixtures start gelling in the temperature range between 95 °C and 135 °C, UF adhesive reacted with the LW components at temperatures between 135 °C and 190 °C. The maximum shear strength reached the adhesive bond made with an adhesive mixture of 10 % LW and 90 % UF adhesive.

KAZALO VSEBINE

	str.
Ključna informacijska dokumentacija (KDI)	III
Key words documentation (KWD)	IV
Kazalo vsebine	V
Kazalo preglednic	VII
Kazalo slik	VIII
Kazalo prilog	IX
1 UVOD	1
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA	1
1.2 CILJ RAZISKOVANJA	2
1.3 DELOVNE HIPOTEZE	2
2 PREGLED OBJAV	3
2.1 POLIKONDENZACIJSKA LEPILA ZA LES	3
2.1.1 Urea-formaldehidno (UF) lepilo	3
2.2 UTEKOČINJEN LES (UL)	4
2.2.1 Utekočinjanje lesa s etilen glikolom	5
2.2.2 Uporaba utekočinjenega lesa	6
2.2.2.1 Plošče	6
2.2.2.2 Premazi	7
2.2.2.3 Poliuretanske pene	7
2.2.2.4 Fenol-formaldehidne smole	7
2.2.2.5 Epoksi smole	8
2.2.2.6 Gorivo	8
2.2.2.7 Lepila	8
2.3 DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMETRIJA	9
2.4 REOLOGIJA	10
2.4.1 Reometer	11
2.4.1.1 Spremljanje utrjevanja lepil z reometrom	11
3 MATERIAL IN METODE	13
3.1 MATERIAL	13
3.1.1 Les za izdelavo utekočinjenega lesa (UL)	13
3.1.2 Urea-formaldehidno (UF) lepilo	13
3.1.3 Lamele za izdelavo preizkušancev za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja	13
3.2 METODE	14
3.2.1 Utekočinjanje lesa	14
3.2.2 Ugotavljanje časa želiranja lepilnih mešanic iz UL in UF lepila	16
3.2.3 Spremljanje utrjevanja lepilnih mešanic iz UL in UF lepila z diferenčno dinamično kalorimetrijo	17
3.2.4 Spremljanje utrjevanja lepilnih mešanic iz UL in UF lepila z reometrom	18
3.2.5 Izdelava preizkušancev za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja	20
3.2.6 Ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev	23
4 REZULTATI	25
4.1 DELEŽ UTEKOČINJENEGA LESA V ZMESI	25
4.2 ČAS ŽELIRANJA LEPILNIH MEŠANIC IZ UL IN UF LEPILA	25

4.3	UTRJEVANJE LEPILNIH MEŠANIC IZ UL IN UF LEPILA Z DSC	26
4.3.1	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UL	27
4.3.2	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila	28
4.3.3	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila	28
4.3.4	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila	29
4.3.5	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila	30
4.3.6	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 10 % UL in 90 % UF lepila	31
4.3.7	DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UF lepila	32
4.4	MERITVE UTRJEVANJA LEPILNIH MEŠANIC IZ UL IN UF LEPILA Z REOMETROM	33
4.4.1	Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UL z reometrom	34
4.4.2	Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF z reometrom	36
4.4.3	Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF z reometrom	37
4.4.4	Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF z reometrom	38
4.4.5	Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF z reometrom	39
4.4.6	Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UF z reometrom	41
4.5	STRIŽNA TRDNOST LEPILNIH SPOJEV	42
5	RAZPRAVA IN SKLEPI	43
5.1	RAZPRAVA	43
5.2	SKLEPI	45
6	VIRI.....	46

ZAHVALA

PRILOGE

KAZALO PREGLEDNIC

	str.
Preglednica 1: Podatki analize uporabljenega urea-formaldehidnega lepila Lendur 200.....	13
Preglednica 2: Sestave proučevanih lepilnih mešanic	16
Preglednica 3: Izbrane lepilne mešanice za spremljanje utrjevanja z DSC napravo in reometrom.....	17
Preglednica 4: Lepilne mešanice za izdelavo preizkušancev za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev	21
Preglednica 5: Nanos lepilnih mešanic na lamele za izdelavo strižnih preizkušancev	22
Preglednica 6: Čas želiranja različnih mešanic UL in UF lepila	25
Preglednica 7: Pogoji pri meritvah utrjevanja različnih lepilnih mešanic z diferenčno dinamično kalorimetrijo	26
Preglednica 8: Pogoji pri meritvah utrjevanja različnih lepilnih mešanic z reometrom	34
Preglednica 9: Strižna trdnost in delež loma po lesu lepilnih spojev različnih lepilnih mešanic iz UL in UF lepila	42
Preglednica 10: Povzetek meritev spremljanja utrjevanja lepilnih mešanic z reometrom.....	44

KAZALO SLIK

	str.
Slika 1: Shema naprave DSC (prirejeno po: http://pslc.ws/macrog/dsc.htm).....	10
Slika 2: Odpajevanje etilen glikola, 1-4 dioksana in vode.....	16
Slika 3: Priprava lepilnih mešanic v čaši pred začetkom meritve.....	18
Slika 4: Spremljanje utrjevanja lepilnih mešanic z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Mettler Toledo HP DSC1.....	18
Slika 5: Pripravljena lepilna mešanica z izvedbo meritve reoloških lastnosti z reometrom....	19
Slika 6: Merjenje reoloških lastnosti z reometrom ARES-G2.....	20
Slika 7: Lepilna mešanica nanesa na bukovo lamelo.....	21
Slika 8: Stiskanje lepljencev iz dveh lamel z laboratorijsko stiskalnico.....	22
Slika 9: Skica preizkušanca za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev.....	23
Slika 10: Preizkušanje strižne trdnosti lepilnih spojev na univerzalnem testirnem stroju ZWICK/Z005.....	24
Slika 11: DSC termogram lepilne mešanice iz 100 % UL.....	27
Slika 12: DSC termogram lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila.....	28
Slika 13: DSC termogram lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila.....	29
Slika 14: DSC termogram lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila.....	30
Slika 15: DSC termogram lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila.....	31
Slika 16: DSC termogram lepilne mešanice iz 10 % UL in 90 % UF lepila.....	32
Slika 17: DSC termogram lepilne mešanice iz 100 % UF lepila.....	33
Slika 18: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 100 % UL med utrjevanjem.....	35
Slika 19: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 100 % UL med utrjevanjem.....	35
Slika 20: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila med utrjevanjem.....	36
Slika 21: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila med utrjevanjem.....	36
Slika 22: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila med utrjevanjem.....	37
Slika 23: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila med utrjevanjem.....	38
Slika 24: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila med utrjevanjem.....	38
Slika 25: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila med utrjevanjem.....	39
Slika 26: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila med utrjevanjem.....	40
Slika 27: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila med utrjevanjem.....	40
Slika 28: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 100 % UF lepila med utrjevanjem.....	41
Slika 29: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 100 % UF lepila med utrjevanjem.....	41
Slika 30: Primerjava DSC termogramov različnih lepilnih mešanic iz UL in UF lepila.....	43

KAZALO PRILOG

Priloga A: Statistika strižnega obremenjevanja lepilnih spojev posameznih lepilnih mešanic iz
UL in UF lepila

1 UVOD

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Les je naraven in obnovljiv material. Pri njegovi predelavi in obdelavi nastanejo lesni ostanki, ki jih lahko uporabimo za pridobivanje energije ali pa jih s posebnim postopkom utekočinimo in uporabimo kot surovino za izdelavo različnih produktov. Utekočinjen les je danes zaradi okoljske ozaveščenosti in naraščanja cen nafte eden od obetavnih materialov za izdelavo raznih smol, premazov in lepil za lepljenje lesa. Utekočinjen les je trenutno precej atraktivna surovina, ki je uporabljena pri izdelavi raznih smol, premazov in lepil za lepljenje lesa, saj ga lahko kombiniramo z različnimi kemikalijami ali komercialnimi lepili.

Les utekočinimo iz lesnih ostankov ob prisotnosti topila in kisline, ki služi kot katalizator. Utekočinjenje lesa lahko izvedemo z več različnimi postopki. Utekočinjen les ima sposobnost samozamreženja in degradacije površinskega sloja lepljenega lesa, kar vpliva na strižno trdnost zlepljenih spojev.

Utekočinjeni produkt ima zelo nizko vrednost pH. Kislost utekočinjenega lesa, prisotnega v lepilnem spoju, lahko povzroči znižanje trdnosti lepilnega spoja. Pri lepljenju masivnega lesa se namreč les, ki je v stiku z utekočinjenim lesom, delno razkroji.

Utekočinjen les se lahko uporablja kot sredstvo za lepljenje lesa v kombinaciji s komercialnimi lepili. Urea-formaldehidna lepila so najpogostejše uporabljena duromerna lepila za lepljenje lesa, ki je namenjen za uporabo v notranjih prostorih. Utrjujejo v kislem mediju, zato jim je potrebno za utrditev dodati katalizator.

Prisotnost utekočinjenega lesa v urea-formaldehidnem lepilu tako, zaradi nizke vrednosti pH, ugodno vpliva na njegovo utrjevanje. Hkrati se zaradi prisotnosti urea-formaldehidnega lepila v lepilni mešanici kislost utekočinjenega lesa nekoliko zmanjša, kar lahko zmanjša degradacijo lesnega tkiva v lepilnem spoju.

Potek utrjevanja lepilne mešanice lahko proučujemo s pomočjo različnih metod in naprav. Tako lahko čez celoten proces utrjevanja lepilne mešanice zaznavamo toplotne efekte, ki nastopijo pri faznih spremembah in kemijskih reakcijah ali pa kontinuirano spremljamo spremembe reoloških lastnosti. Mehanske lastnosti utrjenih lepilnih spojev proučujemo z destruktivnimi metodami, t.j. z merjenjem sile, ki je potrebna za njihovo porušitev.

1.2 CILJ RAZISKOVANJA

Topolovo (*Populus nigra* L.) žagovino bomo z uporabo etilen glikola utekočinili. Pripravili bomo različne lepilne mešanice iz utekočinjenega lesa (UL) in urea-formaldehidnega (UF) lepila ter z določevanjem časa želiranja ugotovili, katere mešanice UL in UF so primerne za nadaljnje raziskave.

Z raziskavo želimo ugotoviti vpliv sestave lepilne mešanice iz UL in UF lepila na njeno utrjevanje s kemijskega in mehanskega vidika. Utrjevanje lepilnih mešanic bomo spremljali z metodo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) in z vidika reoloških lastnosti. Z meritvami želimo podrobno proučiti kinetiko utrjevanja izbranih lepilnih mešanic. Za potrditev rezultatov bomo izdelali preizkušance za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev in destruktivno ugotovili trdnost zlepljenih spojev.

1.3 DELOVNE HIPOTEZE

UF lepila utrjujejo v kislem mediju, zato lahko dodatek UL, ki ima nizko vrednost pH, ugodno vpliva na njihovo utrjevanje, hkrati pa se zaradi prisotnega UF lepila kislost UL nekoliko zmanjša, kar lahko zmanjša degradacijo lesnega tkiva pri lepljenju.

Predpostavljamo torej, da bomo z dodatkom UF lepila v UL preprečili degradacijo lesnega tkiva zaradi nizke vrednosti pH. Naša predpostavka je, da bomo s tem omogočili in pospešili utrjevanje UF lepila, ki sicer utrjuje v kisljih pogojih. Predvidevamo, da bo iz pridobljenih rezultatov mogoče predvideti stopnjo utrjenosti lepilnih mešanic pri izbrani temperaturi in času.

2 PREGLED OBJAV

2.1 POLIKONDENZACIJSKA LEPILA ZA LES

Polikondenzacija je kemijski proces združevanja nizko molekularnih spojin v visoko molekularne produkte. Monomer za kondenzacijo vsebuje najmanj dve funkcionalni skupini, ki lahko reagirata s funkcionalnima skupinama istega ali drugega monomera. Reakcijo polikondenzacije spremljajo z nadziranjem temperature in poteka v treh fazah:

- stanje A (produkti, ki so topni v vodi in drugih topilih);
- stanje B (produkti, ki so netopni v vodi, vendar nabrekajo in se talijo)
- stanje C (produkti, ki se ne topijo, ne nabrekajo in se ne talijo, končno utrjeno stanje).

Proces polikondenzacije je mogoče prekiniti v katerikoli fazi, s spremembo temperature in vrednosti pH. Pri izdelavi lepil proces prekinemo v stanju A (Šernek in Kutnar, 2009; Resnik, 1997).

2.1.1 Urea-formaldehidno (UF) lepilo

Najpomembnejša aminoplastična lepila v lesni industriji so UF in melamin-formaldehidna (MF) lepila, pri čemer so UF lepila zaradi bistveno nižje cene mnogo bolj razširjena kot MF. Aminoplastična lepila so polimerni produkti, ki nastanejo pri reakciji polikondenzacije med spojinami z amino skupinami ($-NH_2$) in aldehydom. V primeru UF lepil je spojina z amino skupino urea oz. sečnina, uporabljen aldehyd pa je formaldehyd.

Urea je bel, hidroskopičen, kristalen prah brez vonja, ki je topen v vodi. Formaldehyd je zelo reaktiven plin jedkega in neprijetnega vonja, ki draži sluznico in povzroča solzenje in ima kancerogene lastnosti. Reakcija med ureo in formaldehydom je zelo kompleksna in lahko vodi do linearnih, razvejanih ali tridimenzionalnih struktur v utrjenem lepilu.

Utrjevanje UF lepil je kemijski in fizikalni proces. Kemijski proces predstavlja nadaljevanje reakcije polikondenzacije, ki je bila zavrta oziroma ustavljena pri izdelavi lepila, fizikalni proces pa oddajanje disperzijskega sredstva in pri reakciji nastale vode. Utrjevanje lepila pospešimo z dodatkom kislega katalizatorja, z dovajanjem toplotne energije, ali s kombinacijo obeh, kar je v praksi najpogostejše (Šernek in Kutnar, 2009; Resnik, 1997).

Katalizator zniža vrednost pH UF lepil pod 7, zato ta lepila dokončno utrdijo pod kislimi pogoji. Poleg temperature lepljenja je bistvenega pomena še količina dodanega katalizatorja, ki mora biti optimalen, saj v primeru nezadostne količine pride do prepočasnega utrjevanja. Ugovšek in Šernek (2012) sta z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) ugotovila, da je optimalna količina dodanega katalizatorja UF lepilu Lendur - 200 1 %.

2.2 UTEKOČINJEN LES (UL)

Utekočinjanje lesa je solvolitičen proces, pri katerem se ob prisotnosti topila in primerne katalizatorja osnovne polimerne komponente lesa degradirajo do stopnje monomerov in oligomerov. Ti v nadaljevanju reagirajo med seboj oziroma reagirajo s topilom, pri čemer nastaja netopen produkt (Ugovšek in Šernek, 2011a). UL je tako zmes depolimeriziranih in utekočinjenih komponent lesa (Kunaver in sod., 2010).

Za izdelavo UL je mogoče uporabiti že uporabljen, odslužen in impregniran les (Ugovšek in Šernek, 2009). Pri postopku utekočinjanja lesa se ob uporabi različnih topil degradirajo lesne komponente, lesni polimeri razpadejo na monomere in oligomere. Nastali monomeri in oligomeri nato reagirajo med seboj ali s topilom. Pri tem nastaja v vodi in nekaterih topilih netopen produkt.

Proces utekočinjanja lahko tako razdelimo na tri segmente (Ugovšek in Šernek, 2011a):

1. degradacijo lesnih komponent,
2. nastanek intermediatov (monomerov in oligomerov)
3. reakcija intermediatov med seboj ali s topilom

Najpogosteje se uporabljajo topila kot so:

- fenol,
- polihidrični alkoholi,
- ciklični karbonati in
- ionske tekočine.

Reakcijo UL pa sproži dodan katalizator. Najpogosteje uporabljeni katalizatorji so:

- žveplova kislina,
- para-toluen sulfonska kislina,
- fosforjeva kislina,
- klorovodikova kislina,

- oksalna kislina in
- natrijev hidroksid.

Negativen pojav so ponovne kondenzacije že razgrajenih komponent lesa, ki potekajo ob uporabi katalizatorja. Kondenzacija se na primer pojavi pri utekočinjanju lesa s polietilen glikolom ali glicerolom (Ugovšek in Šernek, 2011a). Posledično je težko dobiti zmes z visoko vsebnostjo UL (Tišler, 2002).

UL ima negativno vrednost pH, najverjetneje zaradi dodatka žveplove kisline in neznatnega deleža vode, ki je posledica odparevanja etilen glikola med procesom utekočinjenja pri temperaturi nad 100 °C. Negativna vrednost pH je sicer logičen pojav, saj je pH definiran kot negativni desetiški logaritem molarne koncentracije hidronijevih ionov v raztopini ($\text{pH} = -\log[\text{a}(\text{H}_3\text{O}^+)]$). Vrednost pH ima torej velik pomen pri lepljenju lesa z UL, saj je od nje odvisna hitrost utrjevanja UL (Ugovšek in Šernek, 2011b).

2.2.1 Utekočinjanje lesa z etilen glikolom

Etilen glikol je eden izmed polihidričnih alkoholov, ki jih uporabljamo za utekočinjenje lesa. Poleg slednjega za utekočinjenje lahko uporabimo še druge polihidrične alkohole: dietilen glikol, polietilen glikol in glicerol (Ugovšek in Šernek, 2011a). Postopki utekočinjenja lesa s polihidričnimi alkoholi so enostavni. Njihova izvedba ni zahtevna, saj ne potrebujemo visokih tlakov niti zelo visokih temperatur, kar delo bistveno olajša (Tišler, 2002). Utekočinjanje lesa s polihidričnimi alkoholi in njegova kombinacija s komercialnim lepilom je danes atraktivno področje, največja pomanjkljivost takega lepila je slaba odpornost proti vodi in vlagi, ki pa jo je mogoče izboljšati z dodatkom izocianatov (Ugovšek in Šernek, 2009).

Utekočinjanje lesa z etilen glikolom najpogosteje poteka po principu, da lesne sekance ali lesno moko utekočinimo pri 150 °C v 15 minutah. Kot reagent za utekočinjenje uporabimo polietilen glikol s povprečno molsko maso 400 in glicerol, kot katalizator pa žveplove(VI) kislino (Tišler, 2002).

Celuloza je najtežje razgradljiva komponenta lesa med procesom utekočinjanja. Hitrost degradacije celuloze je odvisna od vrste kislinskega katalizatorja in kristaliničnosti celuloze. Amorfnost področja celuloze so precej dovzetnejša za penetracijo topila, kristalinična področja celuloze pa ostanejo nedotaknjena.

Med produkti razgradnje celuloze z etilen glikolom nastanejo piranozne enote, mravljična kislina in etilen glikol-glukozid, kar privede do nastanka levulinske kisline, ki se takoj po nastanku začne povezovati z etilen glikolom. V primeru degradacije celuloze s polihidričnimi alkoholi in ob dodatku kislinskega katalizatorja se predpostavlja, da v primarni fazi poteka hidroliza, ki ji sledi glikozidacija novih reduciranih skupin (Ugovšek in Šernek, 2011a).

Lignin je komponenta lesa, ki je po depolimerizaciji najbolj podvržena rekondenzaciji. Lignin v kislem okolju, ob uporabi žveplove kisline kot katalizatorja, intenzivno rekondenzira. Pride namreč do kondenzacije med ogljikom na α -mestu in ogljikom aromatskih obročev lignina, pri tem pa se tvorijo difenilmetanske strukture. Lignin z gvajacilnimi enotami je precej dovzetnejši za rekondenzacijo od lignina s siringilnimi enotami (Ugovšek in Šernek, 2011a).

2.2.2 Uporaba utekočinjenega lesa

2.2.2.1 Plošče

Kunaver in sod. (2009) so z uporabo glicerola/dietilen glikola utekočinili različne lesove iglavcev in listavcev. UL smreke v kombinaciji z melamin-formaldehidnim oziroma melamin-urea-formaldehidnim lepilom so uporabili za izdelavo ivernih plošč. Pokazalo se je, da so izdelane plošče pri 50 % dodatku UL dosegale zahteve omejitev emisij formaldehida z vidika evropskih standardov. Mehanske lastnosti plošč se niso poslabšale, kljub nižani temperaturi pri stiskanju. Na podlagi rezultatov so sklenili, da UL lahko nadomesti del sintetičnih lepil pri izdelavi ivernih plošč.

Antonović in sod. (2010) so v raziskavi ugotavljali vpliv nekaterih eksperimentalnih parametrov na kompatibilnost UL z UF lepilom, njegov vpliv na strukturo polimera in adhezijsko-kohezijske lastnosti modificiranih UF lepil ter fizikalno-mehanske lastnosti ivernih plošč in emisije formaldehida. Rezultati so pokazali, da je v vseh primerih z UL nadomeščeno UF lepilo doprineslo k zmanjšani emisiji formaldehida. UL, zasnovan s sintezo formaldehida, oblikuje ugoden sistem za modifikacijo UF smole, ki povzroči učinkovito polimerizacijsko reakcijo in ustvari bolj stabilne spojine.

2.2.2.2 Premazi

Ugovšek in sod. (2012) so raziskovali in proučevali uporabo UL kot samostojne komponente v premazu za les in vpliv temperature ter časa utrjevanja na površinske in kemijske lastnosti utrjenih filmov. UL z nizko vsebnostjo topila se je izkazal kot uporabna alternativa za premaz za les. UL so s pomočjo ročnega slojnika nanесли na furnirano iverno ploščo, debelina reže med nanosom je znašala 480 μm . Utrjevanje premazov je potekalo v sušilniku pri različnih temperaturah ter časih utrjevanja.

Ugotovili so, da je z višanjem temperature (T) in s podaljševanjem časa (t) utrjevanja sijaj postajal manj intenziven. Pri testu odpornosti površine proti udarcu je do razpok v filmu prihajalo predvsem v primeru površin, utrjenih pri višji T in daljših t. Pri nižjih T oz. krajših t utrjevanja je bilo mogoče opaziti sicer širše premere udrtin, a zaradi večje prožnosti film ni razpokal. Premazi, utrjeni pri daljših t utrjevanja so izkazali zadovoljivo odpornost proti hladnim tekočinam. Večina sistemov je imela zelo dobro odpornost proti acetonu, le dva sistema pa sta bila odporna tudi proti vodi in alkoholu. Vsi sistemi so bili neodporni proti razenju, saj so se poškodbe pojavile že pri sili 1 N. Pri preizkusu oprijema se je pokazal visok delež loma po lesu. Kemijska analiza utrjenih premazov iz UL je prav tako izkazala odvisnost od temperature in časa utrjevanja. Z višanjem temperature in daljšanjem časa utrjevanja je prihajalo do cepljenja določenih vezi, ki izvirajo iz depolimeriziranih produktov med utekočinjanjem lesa.

2.2.2.3 Poliuretanske pene

Izdelane so že bile pene iz UL iglavcev in listavcev, z gostoto okoli 0,04 g/cm^3 . Komponente lesa niso le vmešane v penaste mehurčke, pač pa igrajo pomembno vlogo pri doseganju dimenzijske stabilnosti pen. Poliuretanske pene te vrste so bile izdelane z uporabo zaetrenega in zaestrenega lesa v polihidričnih alkoholih ali bisfenolu A. Za uspešno uporabo so podrobno proučili obnašanje utekočinjene biomase v različnih topilih. Pene z odprtimi porami iz utekočinjenega škroba in difenilmetan dizocianata absorbirajo velike količine vode, pri čemer se mehanske lastnosti pen le malo spremenijo (Tišler, 2002).

2.2.2.4 Fenol-formaldehidne smole

Les lahko utekočinimo s fenolom v kislem mediju, mu dodamo formaldehid in dobimo novolak smolo. Prednost te sinteze je, da formaldehid deluje tako, da v smoli nimamo

nezreagiranega fenola. Takšne smole se v tekočem stanju obnašajo kot komercialne novolak smole, utrjene pa jih po mehanskih lastnostih celo prekašajo (Tišler, 2002).

2.2.2.5 Epoksi smole

Pod pogoji, ki so jih spreminjali, so dobili smole, za katere so ugotovili, da se njihove lastnosti izboljšajo s povišanjem deleža UL. Na teflonskih ploščah so izdelali utrjene filme, katerih obstojnost so nato preizkusili v topilih, kot sta dimetilformamid in aceton, in ugotavljali temperaturno odvisnost njihovih viskoelastičnih lastnosti. Na omenjena načina so pridobili celo paleto, do sedaj še nepoznanih smol z različnimi lastnostmi in s tem z različnimi možnostmi za njihovo uporabo (Tišler, 2002).

2.2.2.6 Gorivo

UL ima precej višjo kalorično vrednost od rjavega premoga, poleg tega ga lahko mešamo z etanolom. Industrija, ki bo proizvajala UL iz svojih surovin, bo vsekakor v veliki prednosti, saj bo del UL lahko uporabila za pridobivanje energije (Kunaver in sod., 2010).

2.2.2.7 Lepila

V t.i. »biokopolimerih« je ena od komponent UL s potencialno zadostnim številom hidroksilnih skupin, ki so sposobne ustvariti polimerno mrežo s funkcionalnimi skupinami druge komponente. To so lahko izocianatne skupine v primeru tvorjenja poliuretanov, epoksi skupine v primeru epoksidnih smol ali karboksilne skupine za poliestre (Ugovšek in Šernek, 2009).

UL zaradi svoje visoke reaktivnosti in nizke vrednosti pH pri visokih temperaturah reagira s površino lesa, s katero je v stiku. Pri tem pride do degradacije površine v območju penetracije UL, kar se pri lepljenju z UL odraža v visokih deležih loma po lesu, kljub sorazmerno nizkim doseženim strižnim trdnostim (Ugovšek in sod., 2012).

Izdelan je bil sistem, osnovan na reakciji UL z epoksi skupinami, pri katerih je bil kot utrjevalec uporabljen trietilen tetramin. Do zamreženja je prišlo s povezavami med epoksidnimi in amino skupinami ter med epoksidnimi in hidroksilnimi skupinami UL. Pomanjkljivost sistema je visoka potrebna temperatura zamreženja in visoka viskoznost,

prednost pa v enostavni pripravi in uporabi visokega deleža lesa (Ugovšek in Šernek, 2009).

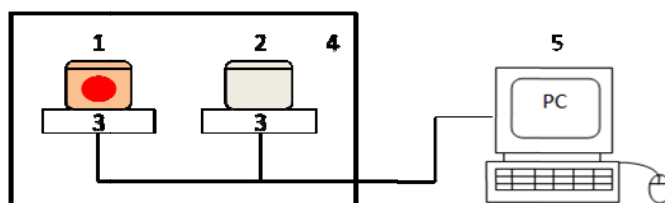
Uspešno je bila pripravljena tudi lepilna mešanica fenol-formaldehida in utekočinjenega olesenelega dela vinske trte, ki je izkazala dobre strižne trdnosti, izboljšano vodoodpornost pa dosežemo s primernim in zadostnim razmerjem med formaldehidom in fenolom (Ugovšek in Šernek, 2009).

2.3 DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMETRIJA

Diferenčna dinamična kalorimetrija (angl.: Differential scanning calorimetry, DSC) je tehnika, s katero zaznamo vse toplotne efekte, ki nastopijo pri faznih spremembah (stopnja kristaliničnosti termoplastov, temperaturno območje utrjevanja duromerov, temperatura steklastega prehoda- T_g , temperaturno območje uporabe materiala, temperatura tališča...) in kemijskih reakcijah v proučevanem materialu. DSC- termogrami so tako nepogrešljivi pri identifikaciji materialov.

Metoda temelji na primerjalnem načinu merjenja. Vzorce primerjamo z inertno substanco, ki v danem temperaturnem območju ne doživi nobenih sprememb. Referenca in vzorec imata ves čas segrevanja enako temperaturo. Merimo toplotno energijo, ki je potrebna, da med vzorcem in referenco ne pride do temperaturnih razlik, in je enaka toploti, ki se porablja ali sprošča pri kemijskih reakcijah ali faznih prehodih v vzorcu.

DSC naprave so uporabne tudi v lesarstvu, predvsem na področju raziskovanja lepil, premazov in kemije lesa. Meritve temeljijo na primerjalnem načinu merjenja, lonček z vzorcem in referenčni lonček brez vzorca imata ves čas segrevanja enako temperaturo (Slika 1). Pri segrevanju prihaja do sprememb zaradi toplotnih efektov, pri katerih se toplota bodisi sprošča (eksotermna reakcija) ali porablja (endotermna reakcija). Merimo torej toplotno energijo, ki je potrebna, da med vzorcem in referenco ne pride do temperaturnih razlik. Na podlagi zaznanih termičnih efektov in sprememb entalpij je mogoče okarakterizirati obnašanje vzorcev med segrevanjem. Velikost vzorca je odvisna od velikosti lončkov in znaša nekaj miligramov (Gregorc, 2012; Ugovšek in Šernek, 2012).



Slika 1: Shema naprave DSC (prirejeno po: <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>)

- Poz. 1- Lonček z vzorcem proučevanega materiala
- Poz. 2- Prazen, referenčni lonček
- Poz. 3- Grelec
- Poz. 4- Visokotlačna celica
- Poz. 5- Računalnik za regulacijo in prikaz meritev

V visokotlačni celici lahko reakcije spremljamo pri povišanih tlakih, s čimer se izognemo morebitnim prekrivanjem endotermnih in eksotermnih signalov zaradi izhlapevanja hlapnih substanc. Ta lastnost visokotlačne celice pride do izraza predvsem pri lepilih, ki vsebujejo vodo ali pri premazih, ki utrjujejo z izhlapevanjem topil.

Toplotne efekte (temperaturo steklastega prehoda in tališča, zamreževanje, kristalizacijo, oksidacijo, čistost, polimorfizem, desorpcijo, izhlapevanje, termično stabilnost) določamo s pomočjo programske opreme. Prav tako lahko določimo red kemijskih reakcij ali simuliramo potreben čas segrevanja pri določenih izotermnih pogojih, da dosežemo želeno stopnjo utrjenosti. Aplikacija je v lesarstvu uporabna za ugotavljanje optimalnega časa lepljenja z izbranimi lepili in utrjevanja premazov (Gregorc, 2012; Ugovšek in Šernek, 2012).

2.4 REOLOGIJA

Reologija je interdisciplinarna veda o tokovnem obnašanju in deformaciji materiala, ki združuje znanja mnogih znanstvenih disciplin, kot so biologija, kemija, genetsko in kemijsko inženirstvo, medicina in fizika. Definicija reologije je podana kot proučevanje obnašanja snovi pod vplivom strižne sile v območju delovanja Newtonovega in Hookovega zakona, pri čemer gre lahko za tekoče, poltrdne ali trdne snovi. Odzivi materiala so različni: nepovraten viskoelastičen tok, povratna elastična deformacija ali kombinacija obeh (Kariž in Šernek, 2009).

2.4.1 Reometer

Reološke lastnosti spremljamo z reometrom, to je naprava, s katero lahko ugotavljamo različne reološke lastnosti materiala pri oscilaciji ali rotaciji v odvisnosti od napetosti, amplitude, frekvence, temperature in časa. Primeren je za proučevanje polimerov, lepil, premazov, reaktivnih materialov, srednje do visoko viskoznih tekočin ter trdnih snovi. Glede na način merjenja reometre razvrščamo v dve skupini: reometri z nastavljivo strižno hitrostjo in reometri z nastavljivo strižno napetostjo (Kariž in Šernek, 2009).

Z reometrom lahko ugotavljamo viskoznost in viskoelastične lastnosti materiala ter proučujemo lezenje in relaksacijo. Na področju lesarstva reometer uporabljamo za merjenje reoloških lastnosti polimernih smol, lepil in premazov. Spremljamo lahko fazne spremembe v materialu, prehodna stanja med utrjevanjem in dinamične mehanske lastnosti trdnih snovi pri torzijski obremenitvi. S širokim temperaturnim območjem delovanja reometer omogoča spremljanje obnašanja različnih materialov in identifikacijo območij faznih sprememb v materialu (območje steklastega stanja, temperatura steklastega prehoda, območje viskoelastičnega stanja, viskozno stanje) (Šernek, 2009; Kariž in Šernek, 2009).

Pri ugotavljanju reoloških lastnosti je mogoče uporabljati orodja različnih geometrij. Meritve na reometru lahko izvajamo z rotacijo ali pa s t.i. oscilatornim testom, ki se uporablja pri raziskavah vseh vrst viskoelastičnih materialov, polimernih raztopin, mešanic, gelov, elastomerov in celo nekaterih trdnih snovi. Pri oscilaciji spreminjamo deformacijo (amplitudo) in frekvenco obremenitve (Šernek, 2009; Kariž in Šernek, 2009).

Oscilatorni test je uporaben tudi za spremljanje utrjevanja polimerov, saj s primerno izbrano amplitudo ne porušimo vezi, nastalih med utrjevanjem in lahko nedestruktivno spremljamo celoten proces utrjevanja. Amplituda mora biti v območju linearno viskoelastičnih deformacij testirnega materiala. Polimerni materiali, kot so lepila in premazi, so med uporabo (valjanje, brizganje) izpostavljeni različnim strižnim hitrostim. Proučevanje reoloških lastnosti takih polimerov je zato smiselna pri pogojih, ki so značilni za te procese, pri meritvah utrjevanja lepil se najpogosteje uporablja amplituda okrog 1 s^{-1} (Šernek, 2009; Kariž in Šernek, 2009).

2.4.1.1 Spremljanje utrjevanja lepil z reometrom

Pri utrjevanju lepil najpogosteje spremljamo dinamični strižni modul (G). Ta ima komponenti elastičnega strižnega modula G' (modul akumulacije energije) in viskoznega

strižnega modula G'' (modul energetske izgube). Fazni kot δ je zamik med sinusoidno frekvenco obremenjevanja in frekvenco povzročene napetosti v materialu. Tangens faznega kota δ je enak razmerju med G'' in G' (Kariž in Šernek, 2009).

Različna prehodna stanja in pojave pri utrjevanju duromernih lepil je mogoče spremljati na več načinov, med drugim tudi s proučevanjem sprememb reoloških lastnosti. Če želimo rezultate reoloških meritev povezati s praktičnim utrjevanjem lepila v lepilnem spoju, je potrebno lepilo v reometru izpostaviti enakim pogojem utrjevanja. Ker je amplituda obremenjevanja majhna, se notranja struktura lepila ne poruši, utrjevanje pa je zaradi tega nemoteno. Tako lahko kontinuirano spremljamo spremembe reoloških lastnosti čez celoten proces utrjevanja. Rezultati meritev so neposredno povezani z mehanskimi lastnostmi utrjenega lepila (Kariž in Šernek, 2009).

Z merjenjem reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem lahko ugotavljamo tudi t.i. točko želiranja. Točka želiranja lepil pomeni stanje polimera, pri katerem začne zaradi kemijskih reakcij nastajati prve kovalentne vezi v lepilu, molekulska masa polimera pa naraste proti neskončni vrednosti. Na koncu dobimo trden prostorsko zamrežen polimer. Želiranje je torej prehod med tekočim in gel stanjem. Kot najbolj zanesljiva metoda za določanje točke želiranja pri merjenju reoloških lastnosti z reometrom velja točka, kjer je $\tan \delta$ neodvisen od frekvence obremenjevanja. Z reometrijo lahko spremljamo tudi spremembe viskoznosti med utrjevanjem polimera in določimo optimalno hitrost segrevanja (Kariž in Šernek, 2009; Kariž in Šernek, 2012).

3 MATERIAL IN METODE

3.1 MATERIAL

3.1.1 Les za izdelavo utekočinjenega lesa (UL)

Uporabili smo les topola (*Populus nigra* L.). Žagovina je bila presejana skozi sito z velikostjo odprtin 1,2 mm in posušena v laboratorijskem sušilniku pri 103 °C do absolutno suhega stanja.

3.1.2 Urea-formaldehidno (UF) lepilo

Pri pripravi lepilnih mešanic smo uporabili urea-formaldehidno lepilo Lendur 200, proizvajalca Nafta-Petrochem d.o.o. iz Lendave. Lepilo je bilo proizvedeno in analizirano 16. januarja 2012, podatki analize so prikazani v preglednici 1.

Preglednica 1: Podatki analize uporabljenega urea-formaldehidnega lepila Lendur 200

Naziv analize	Rezultat	Enota
Suha snov pri 1 g 2 h/ 120 °C	62,78	%
Prosti formaldehid	1,1	%
Viskoznost po Ford- 4	139	s
Gostota pri 20 °C	1282	kg/ m ³
Čas želiranja pri 100 °C	22	s
Topnost	1 : 3,0	/
Vrednost pH pri 20 °C	8,1	/

3.1.3 Lamelle za izdelavo preizkušancev za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja

Pripravili smo bukove lamelle (*Fagus sylvatica* L.) z normalno gostoto (700 +/- 60) kg/m³, debeline 5 mm in z vlažnostjo 12 %. Lamelle so bile dolge 150 mm in široke 130 mm. Kot med branikami (letnicami) in površino za lepljenje je bil med 30 ° in 90 °. Lamelle so bile sveže poskobljane, s čimer smo zagotovili gladko in čisto lepilno površino.

3.2 METODE

3.2.1 Utekočinjanje lesa

Za izdelavo UL smo potrebovali:

- ◆ Etilen glikol: 599,36 g
- ◆ 97 % žveplovo(VI) kislino: 17,93 g
- ◆ Les topola (*Populus nigra* L.): 199,94 g
- ◆ Zmes 1,4- dioksana in vode, z masnim razmerjem 4:1

V steklen reaktor s prostornino 1000 mL smo natehtali etilen glikol, žveplovo kislino in topolovo žagovino ter vse skupaj premešali s kovinsko paličico. Dobljeno zmes smo v reaktorju dodobra potlačili, da je prehod toplote skozi zmes čim hitrejši. Reaktor smo postavili v grelec s termo oljem (Kika-Werke HB4basic), med tem smo morali zmes v reaktorju večkrat premešati. Po 25 minutah gretja v termo olju se je zmes utekočinila in sestavili smo aparaturo za izhlapevanje. Stranski produkti so kondenzirali na prehodu skozi hladilnik in se zbirali v stekleni bučki. Med izhlapevanjem smo zmes ves čas mešali z mešalnikom (500 obratov/min).

Po 120 minutah smo postopek zaključili, zbrani kondenz hlapnih produktov smo odlili v zbiralnik s kemikalijami, aparaturo smo razstavili. UL smo iz reaktorja prelili v stekleno čašo s prostornino 2000 mL.

Sledil je postopek filtracije izdelanega UL, za kar smo potrebovali naslednjo opremo:

- ◆ Zračno vakuumsko črpalko: Vacuum-pumpsystem CVC 3000, Vacuumbrand
- ◆ Filtrirne papirčke: Sartorius stedim filterdisc 84 g/m², roundfilter Grade 388, premera 70 mm
- ◆ Tehtnico: Metteler PM1200
- ◆ Laboratorijski sušilnik

Utekočinjenemu lesu v čaši smo dodali zmes 1,4- dioksana in vode, da je zmes v čaši postala manj viskozna, za lažjo filtracijo. Zmes v čaši smo s pomočjo vakuumske črpalke prefiltrirali preko 60 filtrirnih papirčkov, ki smo jih predhodno stehali. Zmes iz čaše smo pred vsako filtracijo premešali. Filtriran UL smo zbirali v bučki pod filtrom. Uporabljene

filtrirne papirčke z netopnim ostankom smo po koncu filtracije postavili v sušilnik (103 °C, 16 ur).

Suhe filtrirne papirčke z netopnim ostankom smo stehtali. Seštevek mas suhih filtrov je bilo potrebno pomnožiti s faktorjem 0,97, saj so ti med tehtanjem vsebovali približno 3 % vlage. Po enačbi (1) smo izračunali delež UL.

$$DUL = \left(1 - \left(\frac{W1-W2}{W3} \right) \right) \times 100 \% \quad \dots (1)$$

- DUL – Delež utekočinjenega lesa [%]
- W1 – Masa filtrirnega papirčka z netopnim ostankom [g]
- W2 – Masa filtrirnega papirčka [g]
- W3 – Masa topolovega lesa [g]

Nadalje je sledilo odparevanje etilen glikola, 1-4 dioksana in vode, kar smo izvedli z:

- ◆ Napravo z rotacijskim mešalnikom za izparilno bučko z zmesjo UL:
Rotavapor R-120
- ◆ Zračno vakuumsko črpalko za izparevanje dioksina in etilen glikola:
Vacuumbrand, Vacuum-pumpsystem CVC 3000

Bučko s prefiltriranim UL smo postavili v termo olje (55 °C) in odparevanje 1-4 dioksana ter vode izvajali s pomočjo vakuumске črpalke, pri podtlaku od 150 mbar do končnih 17 mbar. V bučki je po odparitvi hlapnih produktov ostala zmes topolovine in etilen glikola. Sledilo je odparevanje etilen glikola pri temperaturi termo olja 120 °C in podtlaku 25 mbar (Slika 2). Med odparevanjem smo ves čas spremljali maso zmesi v bučki, na koncu smo odpareli toliko etilen glikola, da je bilo masno razmerje v UL med etilen glikolom in topolovino 1:1.



Slika 2: Odparevanje etilen glikola, 1-4 dioksana in vode

3.2.2 Ugotavljanje časa želiranja lepilnih mešanic iz UL in UF lepila

Čas želiranja smo ugotavljali tako, da smo v čašo natehtali določen delež UL in UF lepila (Preglednica 2). Pričeli smo z mešanjem zmesi in izmerili čas do začetka želiranja zmesi pri sobni temperaturi. Z meritvijo časa želiranja smo ugotovili, katere mešanice UL in UF lepila so primerne za nadaljnje raziskave na diferenčnem dinamičnem kalorimetru (DSC) in reometru, saj smo za pripravo vzorca pred začetkom meritve na teh dveh napravah potrebovali določen čas. Na podlagi ugotovljenih časov želiranja smo za nadaljnje raziskave izbrali tiste mešanice, pri katerih je čas do začetka želiranja znašal več kot 180 s.

Preglednica 2: Sestave proučevanih lepilnih mešanic

Št. mešanice	Delež komponent	
	UL [%]	UF [%]
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
7	40	60
8	30	70
9	20	80
10	10	90
11	0	100

3.2.3 Spremljanje utrjevanja lepilnih mešanic iz UL in UF lepila z diferenčno dinamično kalorimetrijo

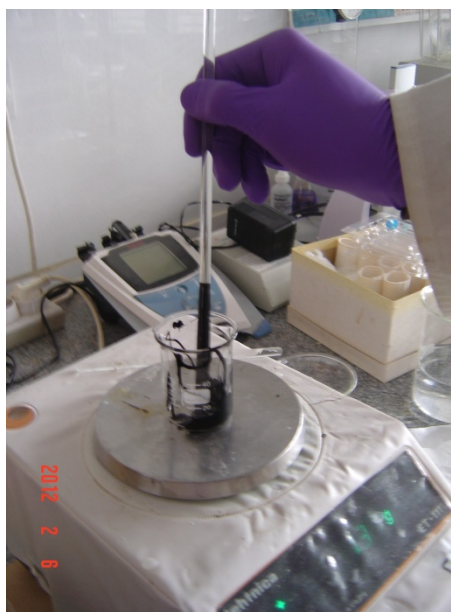
Na podlagi ugotovljenih časov želiranja različnih mešanic smo za spremljanje utrjevanja z DSC napravo izbrali 7 mešanic z različnimi deleži UL in UF lepila (Preglednica 3).

Preglednica 3: Izbrane lepilne mešanice za spremljanje utrjevanja z DSC napravo in reometrom

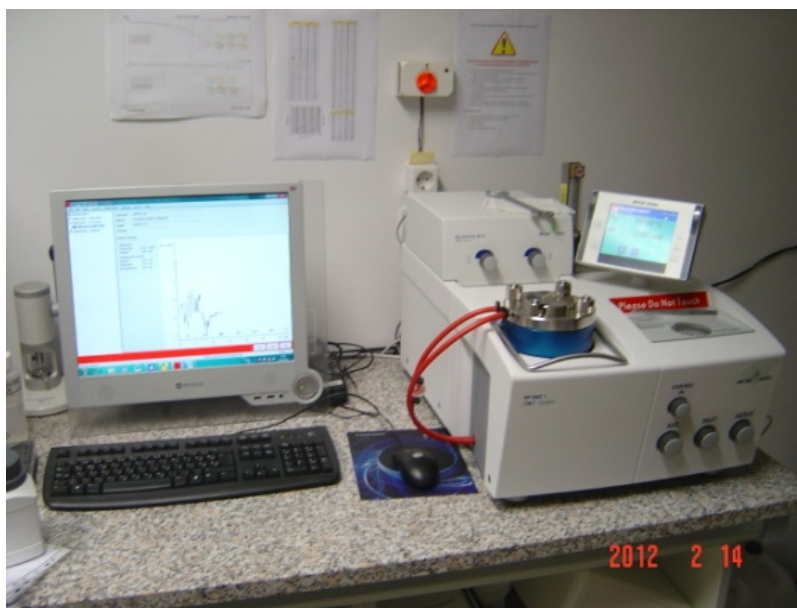
Št. mešanice	Delež komponent	
	UL [%]	UF [%]
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
10	10	90
11	0	100

Vsako od lepilnih mešanic z določenim deležem UL in UF lepila smo pred začetkom vsake meritve pripravili v čaši (Slika 3). Masa mešanic v čaši je znašala od 4,99 do 5,07 g. Nato smo v čaši pripravljeno lepilno mešanico prenesli v platinast lonček s prostornino 40 mL in ga zatesnili s prebodenim pokrovčkom. Masa vzorcev v lončku je znašala od 7,01 do 8,98 mg in je bila izmerjena s tehtnico Mettler Toledo XS205. V lončku pripravljen vzorec smo nato prenesli v visokotlačno celico DSC naprave, proizvajalca Mettler Toledo (Slika 4). Meritve so potekale v dušikovi atmosferi s pretokom dušika 50 mL/min, pri dveh različnih tlakih, 1 bar in 50 bar, s čimer smo se izognili izparevanju vode v temperaturnem območju med 25 °C in 200 °C. Temperatura je med merjenjem naraščala z začetne temperature 25 °C do končne temperature 350 °C. Pri nekaterih meritvah smo končno temperaturo dvignili na 400 °C. Hitrost segrevanja je znašala 10 °C/min. Meritve različnih mešanic UL in UF lepila smo opravili dvakrat, skupno torej 14 meritev.

Rezultate smo obdelali in analizirali s pomočjo programa STAR[®] Software 10.0, proizvajalca Mettler Toledo.



Slika 3: Priprava lepilnih mešanic v čaši pred začetkom meritve

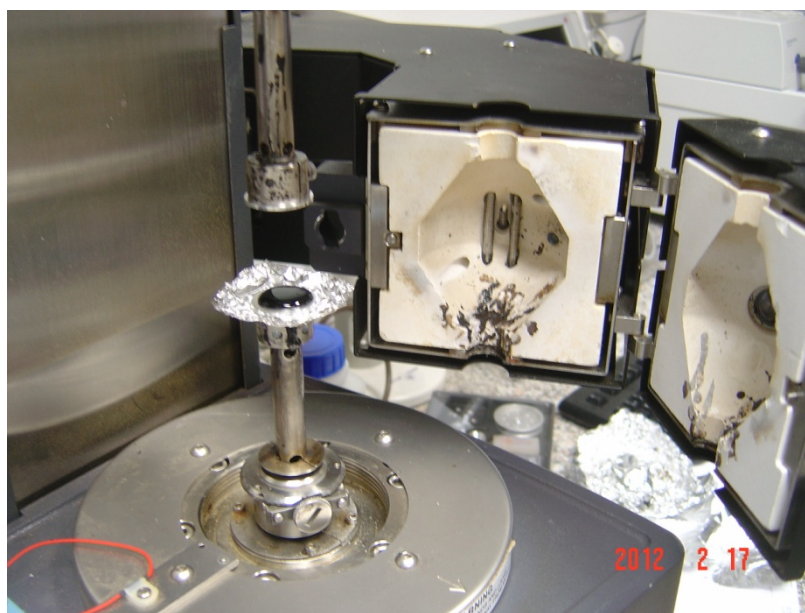


Slika 4: Spremljanje utrjevanja lepilnih mešanic z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Mettler Toledo HP DSC1

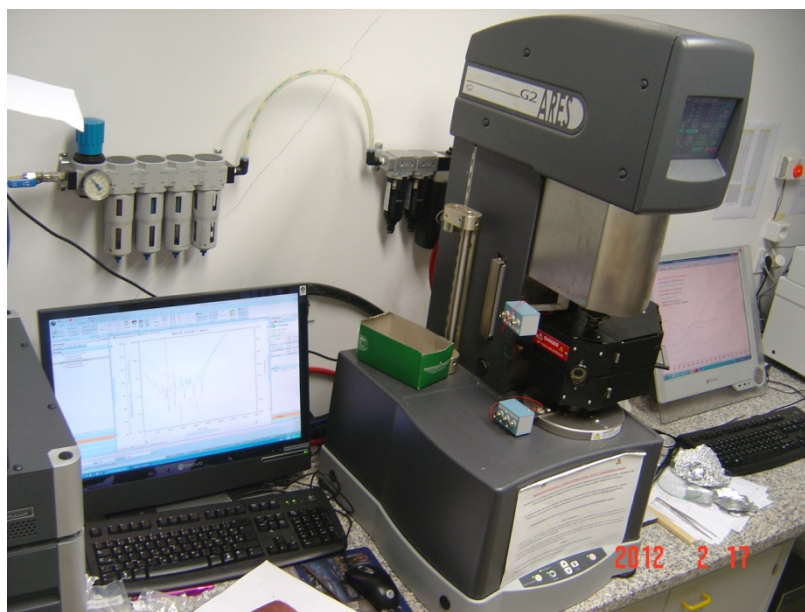
3.2.4 Spremljanje utrjevanja lepilnih mešanic iz UL in UF lepila z reometrom

Na podlagi ugotovljenih časov želiranja različnih lepilnih mešanic smo za spremljanje utrjevanja z reometrom izbrali 7 mešanic z različnimi deleži UL in UF lepila (Preglednica 3).

Okrogle aluminijaste diske s premerom 25 mm smo vpeli v obe čeljusti reometra. Vsako od lepilnih mešanic z določenim deležem UL in UF lepila smo pred začetkom vsake meritve pripravili v čaši. Masa mešanic v čaši je znašala od 4,99 do 5,12 g. Nato smo v čaši pripravljene lepilne mešanice prenesli na aluminijaste diske (Slika 5). Za merjenje reoloških lastnosti (elastični modul G' [Pa], strižni modul G'' [Pa], viskoznost η [Pa·s] in faktor izgub $\tan\delta$ [/]) lepilnih spojev smo uporabili reometer ARES-G2 proizvajalca TA Instruments (Slika 6). Meritve smo izvajali z oscilatornim testom. Razmik med diskoma (debelina lepilnega spoja) pri spremljanju reoloških lastnosti lepilnih mešanic je znašal 0,5 mm. Temperatura je med merjenjem naraščala z začetne temperature 30 °C na končno temperaturo 250 °C. Hitrost segrevanja je znašala 10 °C/min. Meritve različnih mešanic UL in UF smole smo opravili po dvakrat, skupno torej 14 meritev.



Slika 5: Pripravljena lepilna mešanica za izvedbo meritve reoloških lastnosti z reometrom



Slika 6: Merjenje reoloških lastnosti z reometrom ARES-G2

3.2.5 Izdelava preizkušancev za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnega spoja

Za izdelavo preizkušancev smo potrebovali naslednjo opremo:

- ◆ Ročni valjček za nanašanje lepila
- ◆ Laboratorijsko tehtnico ET- 1111
- ◆ Laboratorijsko stiskalnico proizvajalca Jbt engineering
- ◆ Laboratorijski krožni žagalni stroj

Za potrditev rezultatov, pridobljenih z DSC napravo in reometrom smo izdelali preizkušance za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev. Preizkušance smo naredili v skladu s standardom SIST EN 12765: 2002.

Vsako od lepilnih mešanic z določenim deležem UL in UF lepila smo pripravili v čaši (Preglednica 4).

Preglednica 4: Lepilne mešanice za izdelavo preizkušancev za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev

Št. mešanice	Delež komponent	
	UL [%]	UF [%]
1	100	0
2	90	10
3	80	20
10	10	90
11	0	100

Masa mešanic v čaši je znašala od 9,97 g do 10,14 g. Lepilne mešanice smo nato z valjčkom nanesli na eno od lamel, dolžine 150 mm in širine 130 mm (Slika 7). Pri tem je nanos znašal od 168,21 g/m² do 206,15 g/m² (Preglednica 5).



Slika 7: Lepilna mešanica, nanesena na bukovo lamelo

Lepljenje iz dveh lamel smo 15 minut stiskali v laboratorijski stiskalnici, pri temperaturi 180 °C (Slika 8). Specifični tlak stiskanja je znašal 3,5 bar in ga je bilo potrebno zaradi izhlapevanja vode ter iztekanja lepilne mešanice iz spoja ves čas uravnavati. Pred izdelavo preizkušancev smo lepljenje 7 dni klimatizirali v standardni klimi, pri temperaturi 20 °C in relativni zračni vlažnosti 65 %.



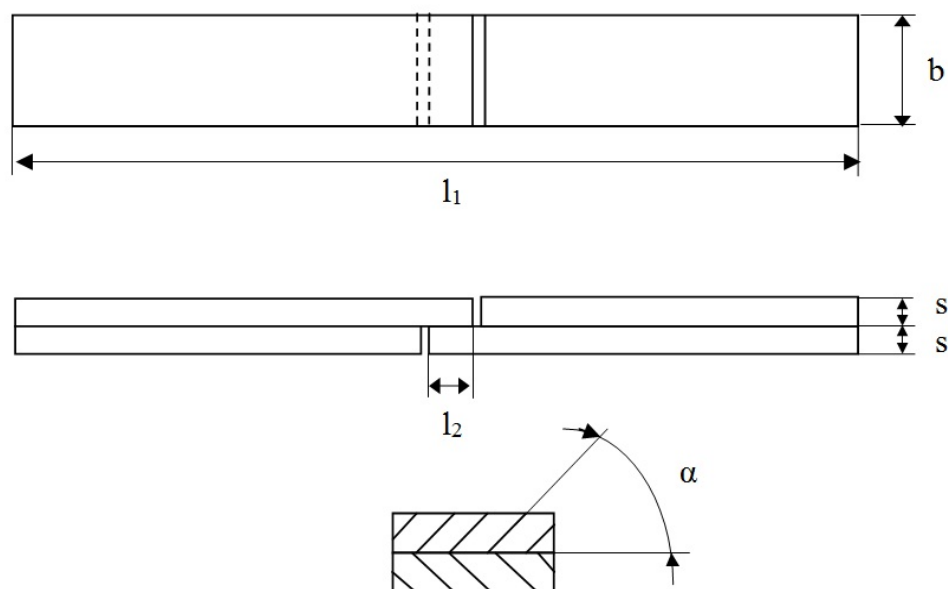
Slika 8: Stiskanje lepljencev iz dveh lamel z laboratorijsko stiskalnico

Preglednica 5: Nanos lepilnih mešanic na lamele za izdelavo strižnih preizkušancev

Št. meritve	Delež komponent		Masa komponent			Nanos mešanice na lameli [g/m ²]
	UL [%]	UF [%]	m UL [g]	m UF [g]	m zmesi [g]	
1	100	0	3,70	/	/	189,74
2	100	0	3,89	/	/	199,49
3	100	0	3,60	/	/	184,62
4	90	10	9,03	0,97	10,00	203,08
5	90	10	9,02	1,12	10,14	198,97
6	90	10	9,01	1,04	10,05	201,03
7	80	20	8,02	1,95	9,97	204,10
8	80	20	7,99	2,00	9,99	199,49
9	80	20	8,02	1,97	9,99	203,59
10	10	90	1,05	9,03	10,08	168,21
11	10	90	1,02	9,06	10,08	185,13
12	10	90	1,05	9,03	10,08	206,15
13	0	100	/	3,90	/	200,00
14	0	100	/	3,91	/	200,51
15	0	100	/	3,92	/	201,03

Iz zlepljenih lamel smo s pomočjo laboratorijskega krožnega žagalnega stroja izžagali 150 mm dolge in 20 mm široke preizkušance (Slika 9). V preizkušance smo zažagali po dva 2,5 mm široka utora tako globoko, da smo ravno prežagali lepilni spoj. Dolžina preklopa oziroma strižne ploskve preizkušanca je bila 10 mm. Za 5 različnih lepilnih mešanic smo

zlepili dva para lamel oziroma pripravili 10 preizkušancev za strižni preizkus, skupno torej 50 preizkušancev.

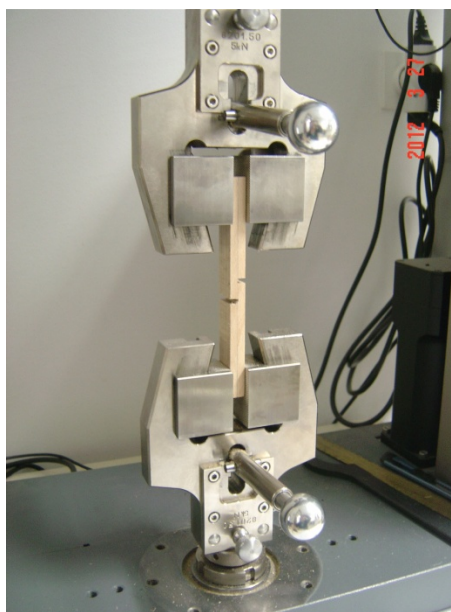


Slika 9: Skica preizkušanca za ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev

- $l_1 = 150 \text{ mm}$ - celotna dolžina preizkušanca
- $b = 20 \text{ mm}$ - širina preizkušanca (širina strižne površine)
- $l_2 = 10 \text{ mm}$ - dolžina preklopa (dolžina strižne površine)
- $s = 5 \text{ mm}$ - debelina lamel
- $\alpha = 30^\circ \text{ do } 90^\circ$ - kot med braniko in lepilno površino

3.2.6 Ugotavljanje strižne trdnosti lepilnih spojev

Strižne teste lepilnih spojev smo opravili na univerzalnem testirnem stroju ZWICK/Z005 v skladu s standardom SIST EN 205: 2003 (Slika 10). Strižne preizkušance smo obremenjevali s hitrostjo 6 mm/min.



Slika 10: Preizkušanje strižne trdnosti lepilnih spojev na univerzalnem testirnem stroju ZWICK/Z005

Po koncu meritve smo vizualno določili delež loma po lesu v porušenem lepilnem spoju.

Za izražanje rezultatov smo uporabili enačbo za strižno trdnost:

$$\tau = \frac{F_{max}}{A} = \frac{F_{max}}{l_2 \cdot b} \quad \dots (2)$$

- F_{max} - Izmerjena maksimalna sila [N]
- A - Površina strižne ploskve [mm^2]
- l_2 - Dolžina strižne ploskve [mm]
- b - širina strižne ploskve [mm]

4 REZULTATI

4.1 DELEŽ UTEKOČINJENEGA LESA V ZMESI

Po enačbi (1) smo izračunali delež UL v zmesi lesa topola, etilen glikola, žveplove(VI) kisline, 1-4 dioksana in vode. Izračunan delež UL v zmesi je tako znašal 94,34 %.

4.2 ČAS ŽELIRANJA LEPILNIH MEŠANIC IZ UL IN UF LEPILA

Z merjenjem časa želiranja smo ugotovili vpliv sestave lepilne mešanice na njeno utrjevanje in identificirali, katere mešanice UL in UF lepila so primerne za nadaljnje raziskave na DSC napravi in reometru. Izbrali smo tiste mešanice, pri katerih je čas do začetka želiranja znašal več kot 180 s (Preglednica 6). Izbrane so bile naslednje mešanice UL in UF lepila:

- Lepilna mešanica iz 100 % UL.
- Lepilna mešanica iz 90 % UL in 10 % UF lepila.
- Lepilna mešanica iz 80 % UL in 20 % UF lepila.
- Lepilna mešanica iz 70 % UL in 30 % UF lepila.
- Lepilna mešanica iz 60 % UL in 40 % UF lepila.
- Lepilna mešanica iz 10 % UL in 90 % UF lepila.
- Lepilna mešanica iz 100 % UF lepila.

Preglednica 6: Čas želiranja različnih mešanic UL in UF lepila

Št. meritve	Delež komponent		Masa komponent v čaši			Čas želiranja [s]
	UL [%]	UF [%]	UL [g]	UF [g]	m zmesi [g]	
1	100	0	3,00	0,00	3,00	/
2	90	10	2,73	0,27	3,00	300 +
3	80	20	2,38	0,63	3,01	300 +
4	70	30	2,11	0,90	3,01	300 +
5	60	40	1,83	1,22	3,05	180
6	50	50	1,52	1,49	3,01	90
7	40	60	1,20	1,80	3,00	60
8	30	70	0,92	2,08	3,00	60
9	20	80	0,61	2,44	3,05	65
10	10	90	0,31	2,70	3,01	180
11	0	100	0,00	3,00	3,00	/

Najkrajši čas želiranja je bil izmerjen pri lepilni mešanici iz 40 % UL in 60 % UF lepila ter mešanici iz 30 % UL in 70 % UF lepila, malenkost kasneje pa je želirala mešanica iz 20 % UL in 80 % UF lepila.

4.3 UTRJEVANJE LEPILNIH MEŠANIC IZ UL IN UF LEPILA Z DSC

Na podlagi ugotovljenih časov želiranja lepilnih mešanic smo z DSC napravo spremljali utrjevanje 7 izbranih mešanic z različnimi deleži UL in UF lepila.

Pogoji pri meritvah utrjevanja različnih lepilnih mešanic z DSC napravo so prikazani v preglednici 7.

Preglednica 7: Pogoji pri meritvah utrjevanja različnih lepilnih mešanic z diferenčno dinamično kalorimetrijo

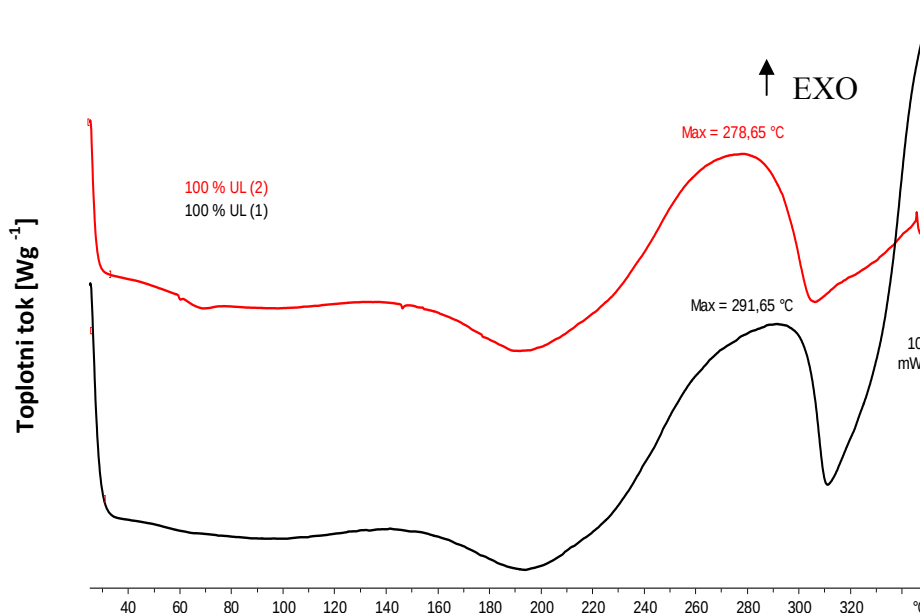
Št. mer.	Delež komponent		Masa komponent v čaši			Masa zmesi v lončku [mg]	Pogoji med meritvijo	
	UL [%]	UF [%]	UL [g]	UF [g]	m zmesi [g]		Temp. [°C]	Tlak [bar]
1	100	0	/	/	/	7,32	25 do 350	1
2	100	0	/	/	/	7,32	25 do 350	1
3	90	10	4,51	0,50	5,01	7,37	25 do 350	1
4	90	10	4,49	0,50	4,99	7,31	25 do 350	1
5	80	20	4,01	1,03	5,04	7,36	25 do 350	1
6	80	20	4,03	0,97	5,00	7,28	25 do 350	1
7	70	30	3,52	1,50	5,02	7,52	25 do 400	1
8	70	30	3,51	1,53	5,04	7,70	25 do 400	1
9	60	40	3,05	1,95	5,00	6,64	25 do 400	1
10	60	40	3,04	2,01	5,05	8,98	25 do 400	1
11	10	90	0,51	4,56	5,07	7,01	25 do 400	50
12	10	90	0,52	4,53	5,05	7,46	25 do 400	50
13	0	100	/	/	/	7,53	25 do 400	50
14	0	100	/	/	/	7,40	25 do 400	50

Ugotovljeno je bilo, da z večanjem UF lepila v mešanici, temperatura utrjevanja nekoliko narašča. UL z nizko vrednostjo pH v kombinaciji z UF lepilom pospešuje utrjevanje slednjega. Temperatura, pri kateri prihaja do reakcije UF lepila s komponentami UL, prav tako nekoliko narašča z večanjem UF lepila v mešanici in znaša med 135 °C in 190 °C. Z zmanjševanjem deleža UL v mešanici se temperatura, pri kateri iz UL izhlapeva etilen glikol, zvišuje. Manjši kot je delež UL v mešanici, višja je temperatura, pri kateri začne ta utrjevati.

V nadaljevanju so prikazani in interpretirani DSC termogrami, ki prikazujejo potek utrjevanja lepilnih mešanic v temperaturnem območju od 25 °C do 350 °C. Zaznani eksotermni signali se odražajo na območju, kjer krivulja doseže določen maksimum, endotermni signali pa se odražajo na območju, kjer krivulja doseže določen minimum.

4.3.1 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UL

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UL je prikazan na sliki 11. Izvedli smo dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 1 bar, v temperaturnem območju od 25 °C do 350 °C.

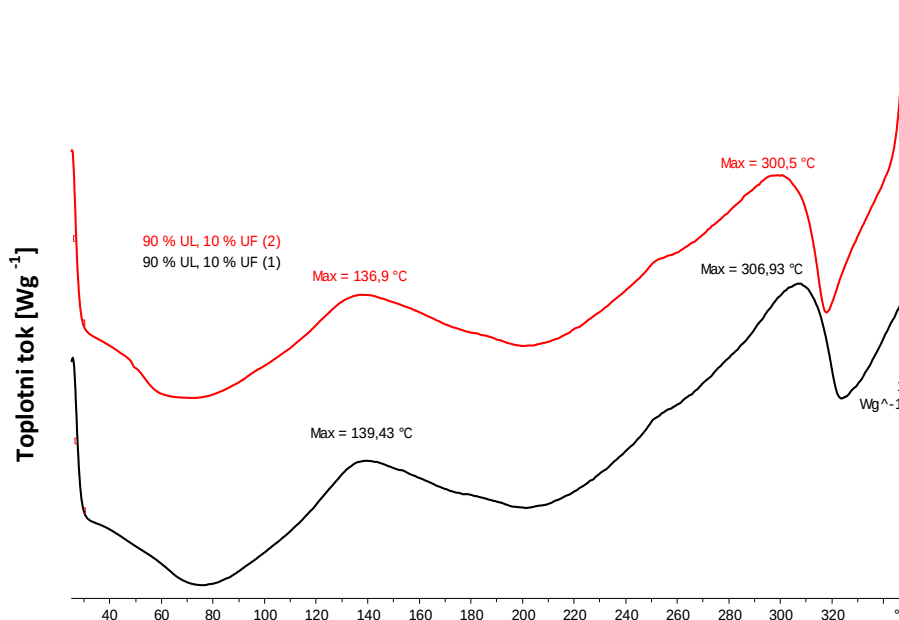


Slika 11: DSC termogram lepilne mešanice iz 100 % UL

Pri obeh meritvah je bil pri temperaturi okoli 100 °C zaznan endotermen signal, ki je bil posledica izparevanja vode iz vzorca, ki se sicer začne že pri nižji temperaturi. Naslednji endotermen signal je bil zabeležen pri temperaturi nekaj več kot 190 °C in je nastal zaradi izparevanja etilen glikola (EG) iz UL. Nad to temperaturo se je začel proces utrjevanja UL, ki se je izkazoval kot eksotermen signal in se zaključil pri temperaturi 291,65 °C (prva meritev) oziroma pri 278,65 °C (druga meritev). Od te temperature naprej pa je začel potekati razpad vzorca.

4.3.2 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila je prikazan na sliki 12. Izvedli smo dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 1 bar, v temperaturnem območju od 25 do 350 °C.

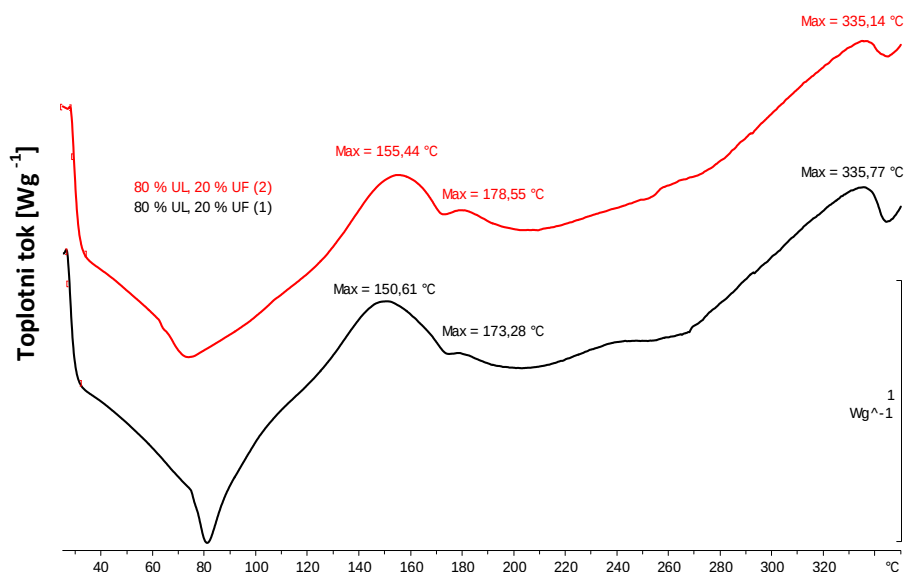


Slika 12: DSC termogram lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila

Pri obeh meritvah je bil pri temperaturi okoli 80 °C zaznan endotermen signal, ki je bil posledica izparevanja vode iz vzorca. Eksotermen signal se je pojavil pri 139,43 °C pri prvi oziroma pri 136,9 °C pri drugi meritvi in je bil posledica reakcije utrjevanja UF lepila in reakcije le tega s katero izmed komponent UL. Naslednji endotermen signal je bil zabeležen pri temperaturi nekaj več kot 200 °C in je nastal zaradi izparevanja EG iz UL. Nad to temperaturo se je začel proces utrjevanja UL, ki se je izkazoval kot manj izrazit eksotermen signal pri temperaturi okoli 255 °C in se zaključil pri temperaturi 306,93 °C (prva meritev) oziroma pri 300,5 °C (druga meritev). Od te temperature naprej pa je začel potekati razpad vzorca.

4.3.3 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila je prikazan na sliki 13. Izvedli smo dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 1 bar, v temperaturnem območju od 25 °C do 350 °C.

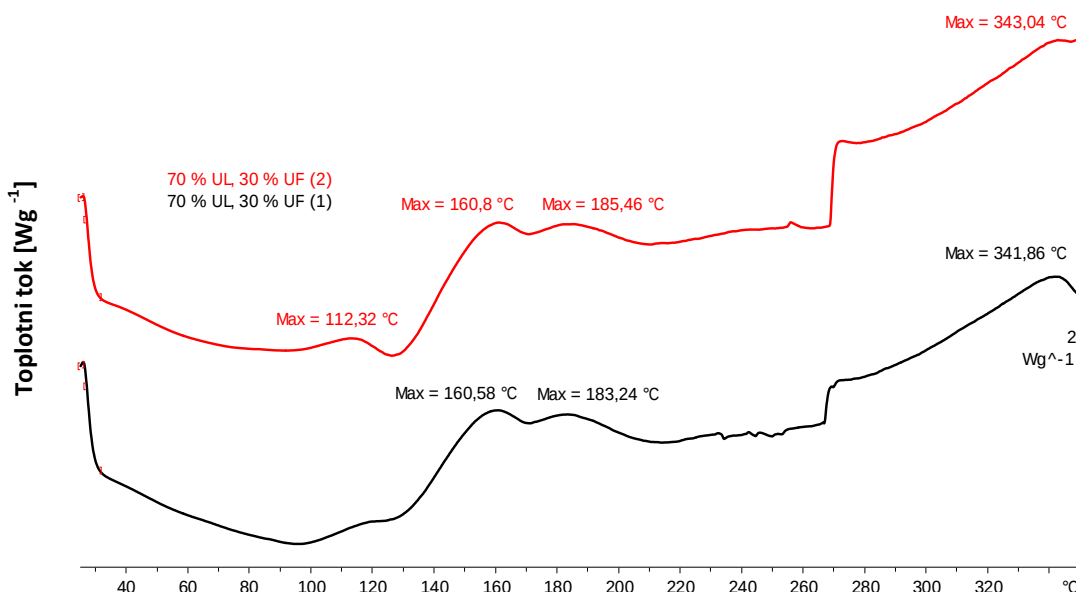


Slika 13: DSC termogram lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila

Pri obeh meritvah je bil pri temperaturi okoli 80 °C zaznan endotermen signal, ki je bil posledica izparevanja vode iz vzorca. Eksotermna signala sta se pojavila pri 150,61 °C in 173,28 °C (prva meritev) oziroma pri 155,44 °C in 178,55 °C (druga meritev) in sta bila posledica reakcije utrjevanja UF lepila in reakcije le tega s katero izmed komponent UL. Naslednji endotermen signal je bil zabeležen pri temperaturi nekaj več kot 200 °C in je nastal zaradi izparevanja EG iz UL. Nad to temperaturo se je začel proces utrjevanja UL, ki se je izkazoval kot manj izrazit eksotermen signal pri temperaturi okoli 250 °C in se zaključil pri temperaturi 335,77 °C (prva meritev) oziroma pri 335,14 °C (druga meritev). Od te temperature naprej pa je začel potekati razpad vzorca.

4.3.4 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila je prikazan na sliki 14. Izvedli smo dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 1 bar, v temperaturnem območju od 25 °C do 400 °C.

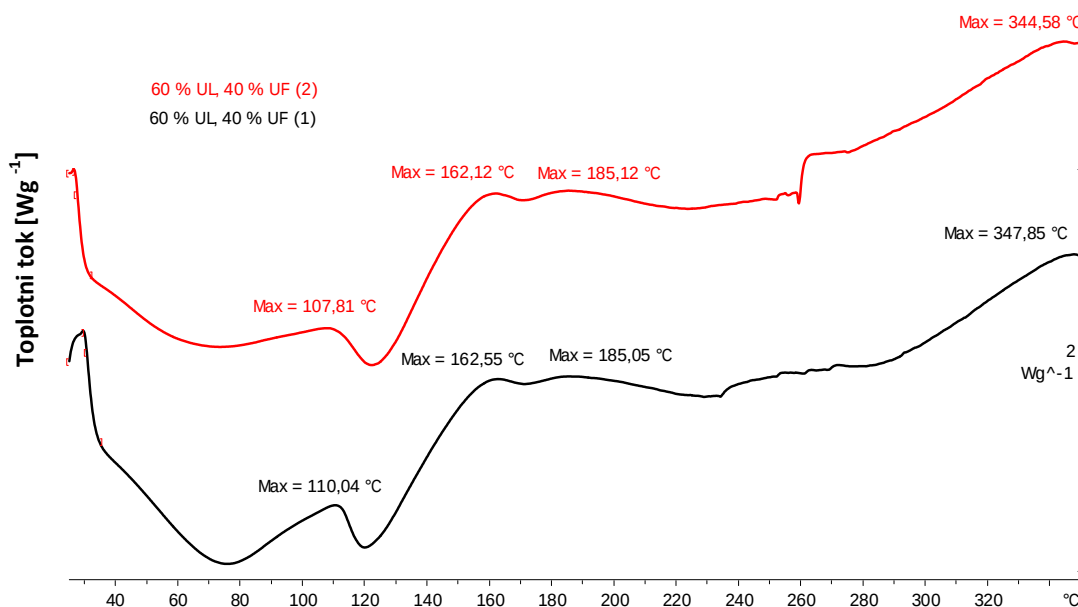


Slika 14: DSC termogram lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila

Pri obeh meritvah je bil pri temperaturi okoli 100 °C zaznan endotermen signal, ki je bil posledica izparevanja vode iz vzorca. Manjši eksotermen signal se je pri drugi meritvi pojavil pri temperaturi 112,32 °C, kar je del bazne linije izparevanja vode in nadaljnjega izparevanja EG in ne ponazarja kemijske reakcije. Eksotermna signala sta se pojavila pri temperaturi 160,58 °C in 183,24 °C (prva meritev) oziroma pri 160,8 °C in 185,46 °C (druga meritev) in sta bila posledica reakcije utrjevanja UF lepila in reakcije le tega s katero izmed komponent UL. Naslednji endotermen signal je bil zabeležen pri temperaturi okoli 210 °C in je nastal zaradi izparevanja EG iz UL. Nad to temperaturo se je začel proces utrjevanja UL, ki se izkazuje kot eksotermen signal pri temperaturi okoli 230 °C in se zaključil pri temperaturi 341,86 °C (prva meritev) oziroma pri 343,04 °C (druga meritev). Od te temperature naprej pa je začel potekati razpad vzorca.

4.3.5 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila je prikazan na sliki 15. Izvedli smo dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 1 bar, v temperaturnem območju od 25 °C do 400 °C.

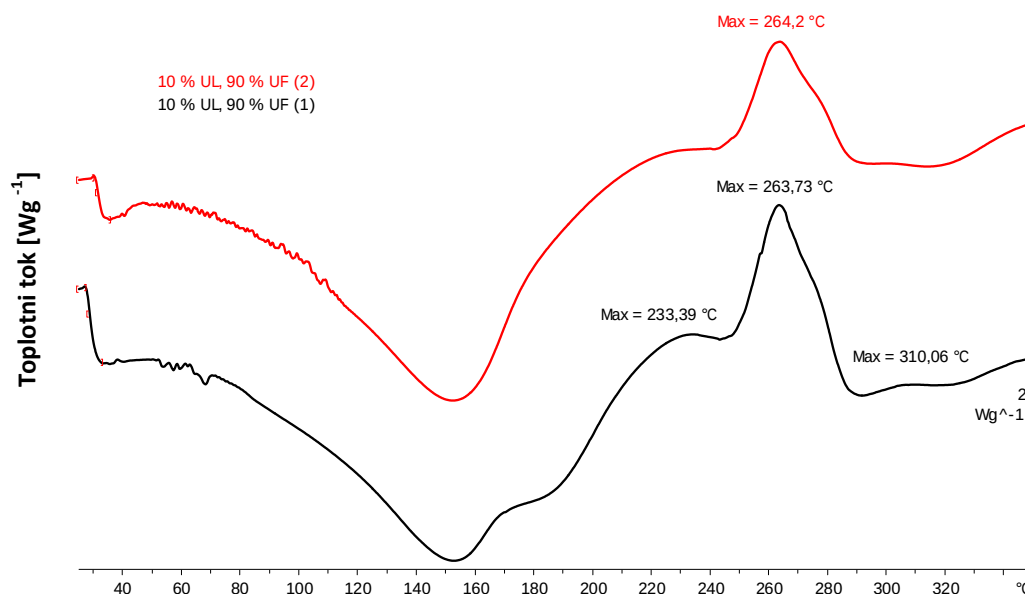


Slika 15: DSC termogram lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila

Pri obeh meritvah je bil pri temperaturi okoli 80 °C zaznan endotermen signal, ki je bil posledica izparevanja vode iz vzorca. Prvi eksotermen signal se je pojavil pri 110,04 °C (prva meritev) oziroma pri 107,81 °C (druga meritev) in je bil del bazne linije izparevanja vode in nadaljnega izparevanja EG in ne ponazarja kemijske reakcije. Eksotermna signala sta se pojavila pri 162,55 °C in 185,05 °C (prva meritev) oziroma pri 162,12 °C in 185,12 °C (druga meritev) in sta bila posledica reakcije utrjevanja UF lepila in reakcije le tega s katero izmed komponent UL. Naslednji endotermen signal je bil zabeležen pri temperaturi okoli 230 °C in je nastal zaradi izparevanja EG iz UL. Nad to temperaturo se je začel proces utrjevanja UL, ki se je izkazoval kot eksotermen signal pri temperaturi okoli 270 °C in se zaključil pri temperaturi 347,85 °C (prva meritev) oziroma pri 344,58 °C (druga meritev). Od te temperature naprej pa je začel potekati razpad vzorca.

4.3.6 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 10 % UL in 90 % UF lepila

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice iz 10 % UL in 90 % UF lepila je prikazan na sliki 16. Izvedli smo dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 50 bar, v temperaturnem območju od 25 °C do 400 °C.

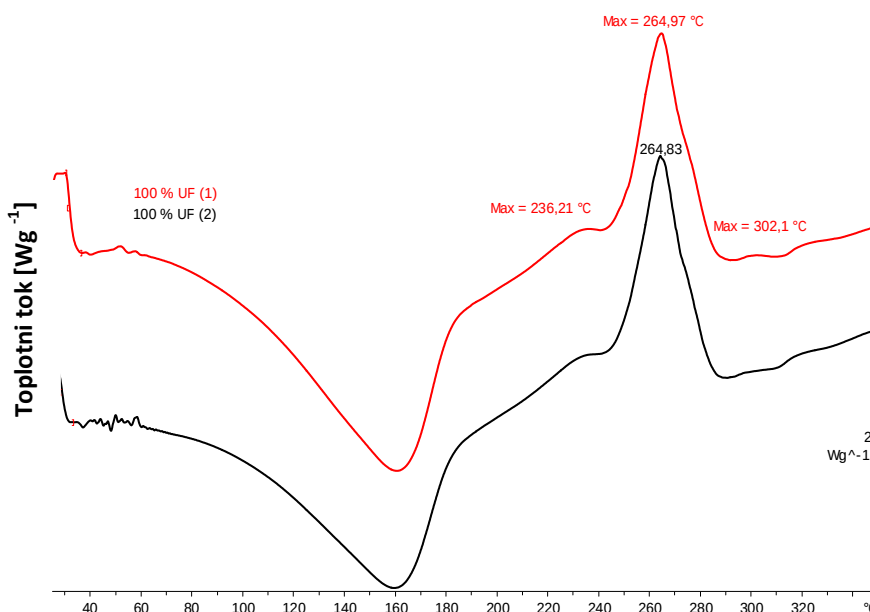


Slika 16: DSC termogram lepilne mešanice iz 10 % UL in 90 % UF lepila

Pri obeh meritvah je bil pri temperaturi okoli 150 °C zaznan endotermen signal, ki je bil del bazne linije izparevanja vode in nadaljnega izparevanja EG in ne ponazarja kemijske reakcije. Nad to temperaturo se je začel proces utrjevanja UF lepila in se je zaključil kot izrazit eksotermen signal pri temperaturi 263,73 °C (prva meritev) oziroma pri 264,2 °C (druga meritev). Od te temperature naprej pa je začel potekati razpad vzorca.

4.3.7 DSC meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 %UF lepila

DSC termogram utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UF lepila je prikazan na sliki 17. Izvedli smo dve meritvi, ki sta potekali pri tlaku 50 bar, v temperaturnem območju od 25 °C do 400 °C.



Slika 17: DSC termogram lepilne mešanice iz 100 % UF lepila

Pri obeh meritvah je bil pri temperaturi okoli 160 °C zaznan endotermen signal, ki je bil del bazne linije izparevanja vode in nadaljnjega izparevanja EG in ne ponazarja kemijske reakcije. Nad to temperaturo se je začel proces utrjevanja UF lepila, ki mu ni bil dodan katalizator, in se zaključil kot izrazit eksotermen signal pri temperaturi 264,83 °C (prva meritev) oziroma pri 264,97 °C (druga meritev). Od te temperature naprej pa je začel potekati razpad vzorca.

4.4 MERITVE UTRJEVANJA LEPILNIH MEŠANIC IZ UL IN UF LEPILA Z REOMETROM

Na podlagi ugotovljenih časov želiranja lepilnih mešanic smo z reometrom spremljali utrjevanje 6 izbranih mešanic, z različnimi deleži UL in UF lepila.

Pogoji pri meritvah utrjevanja različnih lepilnih mešanic z reometrom so prikazani v preglednici 8.

Preglednica 8: Pogoji pri meritvah utrjevanja različnih lepilnih mešanic z reometrom

Št. meritve	Delež komponent		Masa komponent			Pogoji med meritvijo
	UL [%]	UF [%]	m UL [g]	m UF [g]	m zmesi [g]	Temperatura [°C]
1	100	0	/	/	/	30 do 250
2	100	0	/	/	/	30 do 250
3	90	10	4,51	0,48	4,99	30 do 250
4	90	10	4,50	0,54	5,04	30 do 250
5	80	20	4,00	1,00	5,00	30 do 250
6	80	20	3,99	1,03	5,02	30 do 250
7	70	30	3,48	1,58	5,06	30 do 250
8	70	30	3,47	1,55	5,02	30 do 250
9	60	40	3,02	2,08	5,10	30 do 250
10	60	40	3,02	2,10	5,12	30 do 250
11	0	100	/	/	/	30 do 250
12	0	100	/	/	/	30 do 250

Rezultati, pridobljeni z reometrom, so nam podrobneje pokazali, pri kateri temperaturi se začne želiranje posamezne lepilne mešanice. Pokazalo se je, da se to prične v območju med 95 °C in 135 °C. Izmed izmerjenih mešanic je najkrajši čas do začetka želiranja oziroma najnižjo temperaturo ob začetku želiranja dosegla lepilna mešanica, sestavljena iz 60 % UL in 40 % UF lepila.

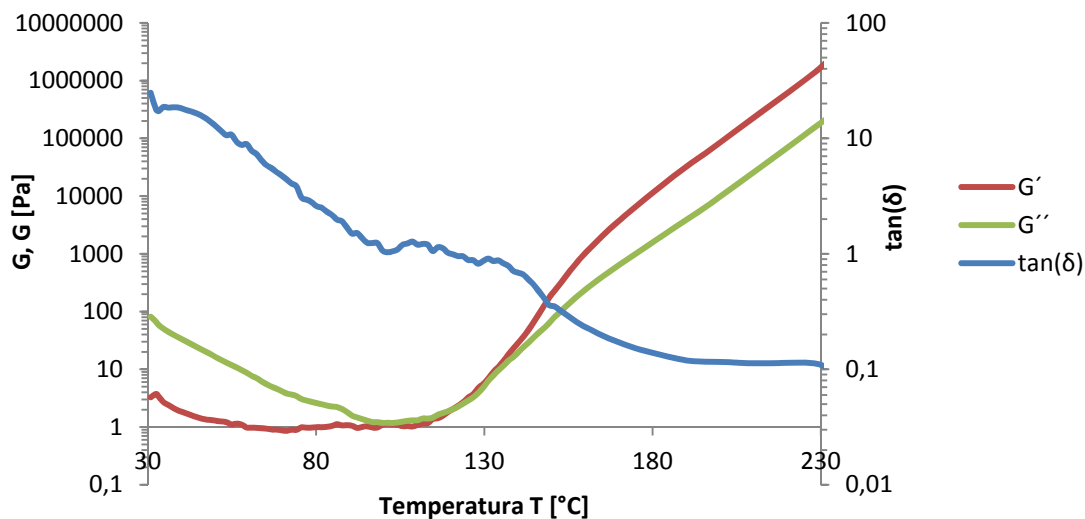
V nadaljevanju so prikazane in interpretirane meritve elastičnega strižnega modula, viskoznega strižnega modula in tangensa faznega kota na določenem temperaturnem območju, izmerjene z reometrom.

Točko želiranja predstavlja mesto, kjer se prvič sekata krivulji elastičnega strižnega G' in viskoznega strižnega modula G'' oziroma, kjer je faktor izgub $\tan\delta$ prvič enak 1. Drug kriterij za določitev točke želiranja pa je mesto, kjer elastični strižni modul G' začne naraščati.

Meritve lepilne mešanice z 10 % UL in 90 % UF lepila ni med prikazanimi meritvami, saj je lepilna mešanica prehitro utrdila in tako nismo dobili uporabnih podatkov za analizo. Reometer je namreč zaradi prevelike aksialne obremenitve meritev samodejno zaključil.

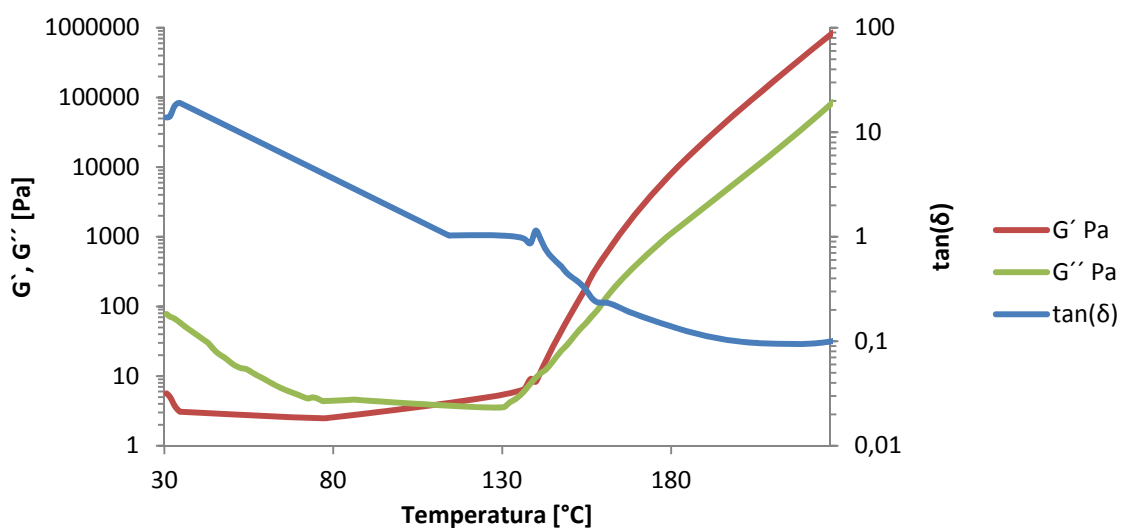
4.4.1 Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UL z reometrom

Spremembe reoloških lastnosti lepilne mešanice iz 100 % UL med utrjevanjem so prikazane na sliki 18 (prva meritve) in sliki 19 (druga meritve).



Slika 18: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 100 % UL med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 100 % UL nam pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 120 $^{\circ}\text{C}$ oziroma v 540 s od začetka meritve.

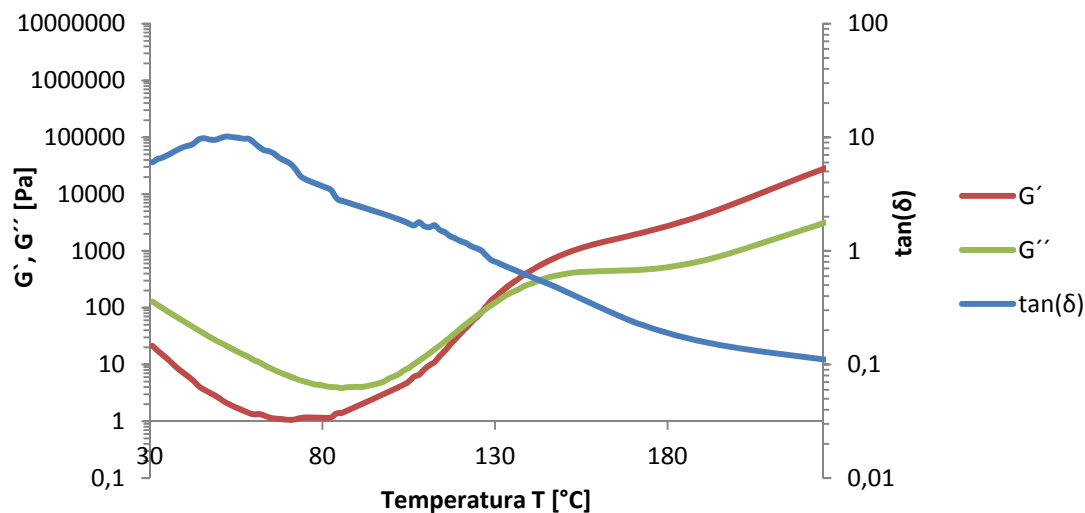


Slika 19: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 100 % UL med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 100 % UL nam pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 135 $^{\circ}\text{C}$ oziroma v 635 s od začetka meritve. Tu se krivulji G' in G'' sekata drugič, elastični strižni modul G' pa začne naraščati.

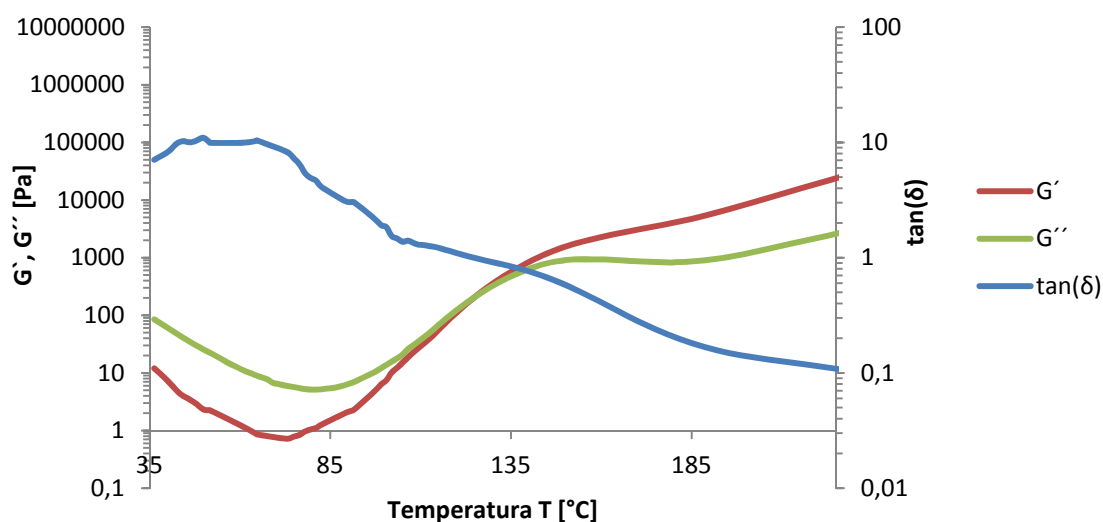
4.4.2 Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF z reometrom

Spremembe reoloških lastnosti lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila med utrjevanjem so prikazane na sliki 20 (prva meritve) in sliki 21 (druga meritve).



Slika 20: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila kažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 127 °C oziroma v 580 s od začetka meritve.

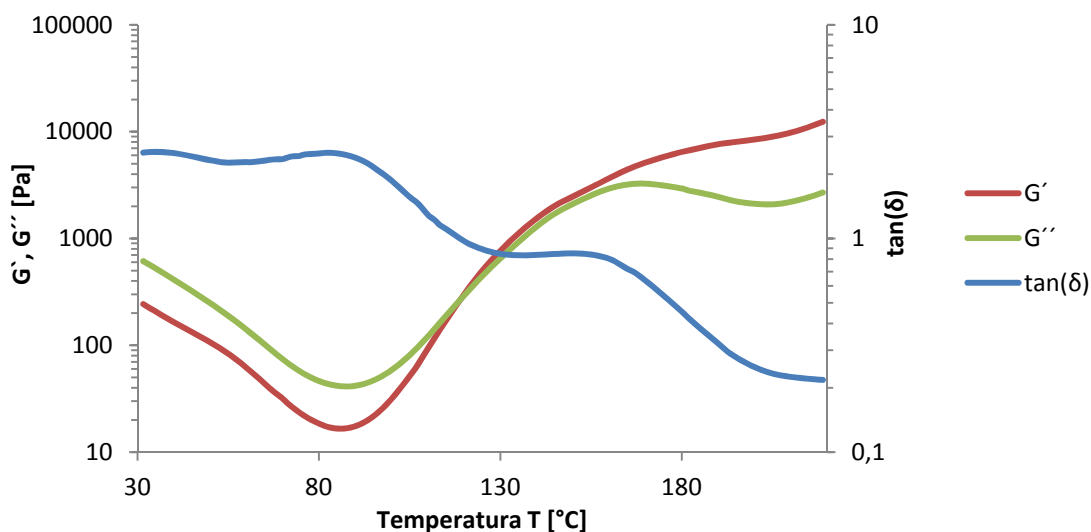


Slika 2: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 90 % UL in 10 % UF lepila pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 125 °C oziroma v 570 s od začetka meritve.

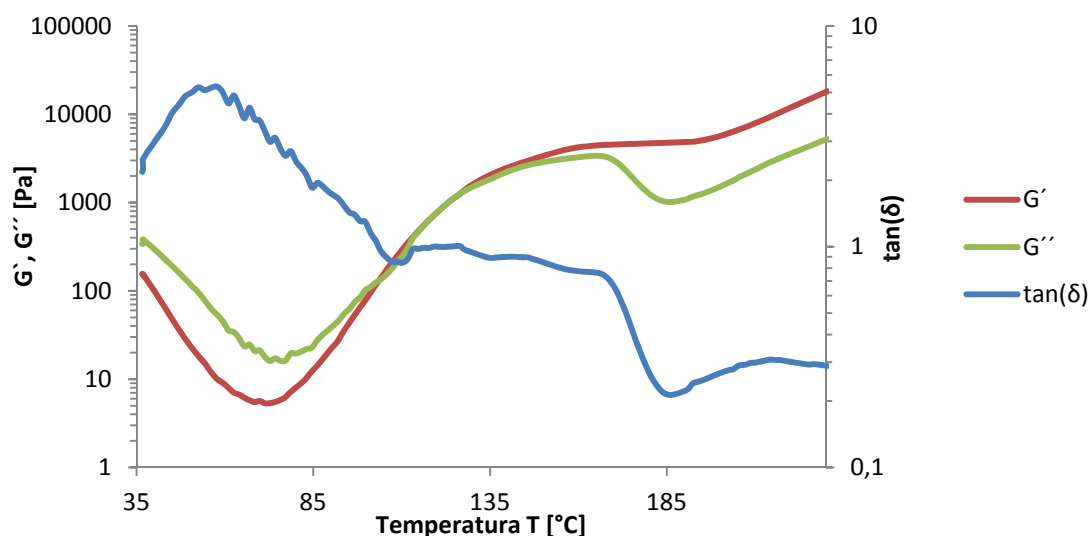
4.4.3 Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF z reometrom

Spremembe reoloških lastnosti lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila med utrjevanjem so prikazane na sliki 22 (prva meritve) in sliki 23 (druga meritve).



Slika 22: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 119 °C oziroma v 530 s od začetka meritve.

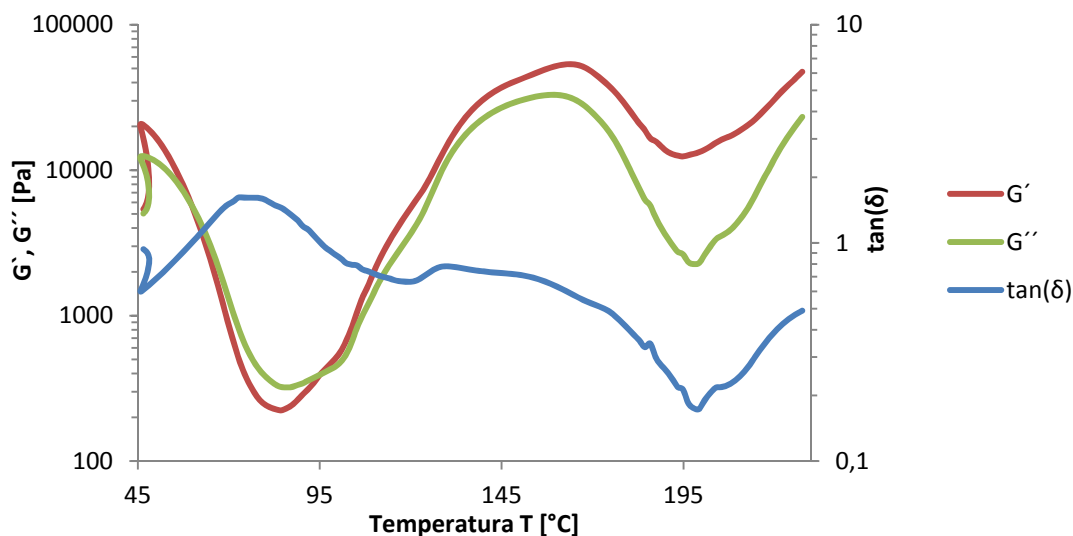


Slika 3: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila nam pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 103 °C oziroma v 440 s od začetka meritve.

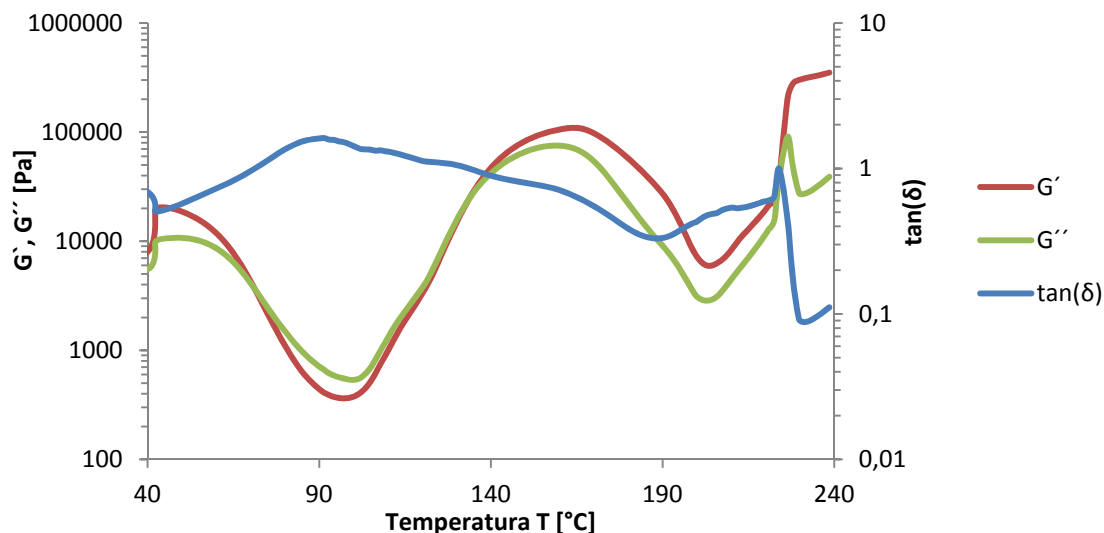
4.4.4 Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF z reometrom

Spremembe reoloških lastnosti lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila med utrjevanjem so prikazane na sliki 24 (prva meritev) in sliki 25 (druga meritev).



Slika 4: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 95 °C oziroma v 390 s od začetka meritve. Tu se krivulji G' in G'' sekata drugič, elastični strižni modul G' pa začne naraščati.

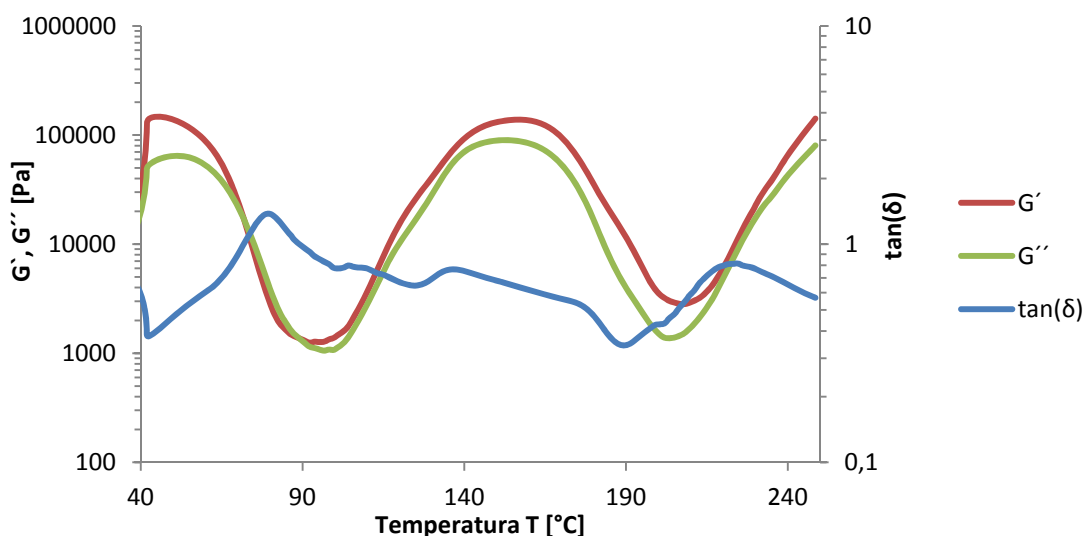


Slika 5: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 70 % UL in 30 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 80 % UL in 20 % UF lepila nam pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 133 °C oziroma v 620 s od začetka meritve. Tu se krivulji G' in G'' sekata drugič, elastični strižni modul G' pa začne naraščati.

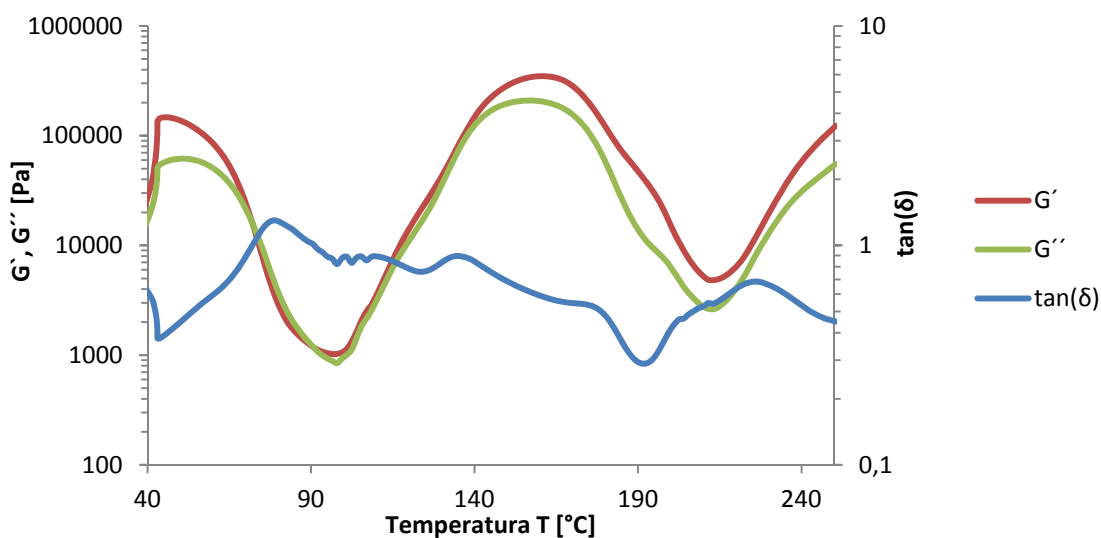
4.4.5 Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF z reometrom

Spremembe reoloških lastnosti lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila med utrjevanjem so prikazane na sliki 26 (prva meritve) in sliki 27 (druga meritve).



Slika 26: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 102 °C oziroma v 430 s od začetka meritve. Tu se krivulji G' in G'' sicer ne sekata, elastični strižni modul G' pa začne naraščati.

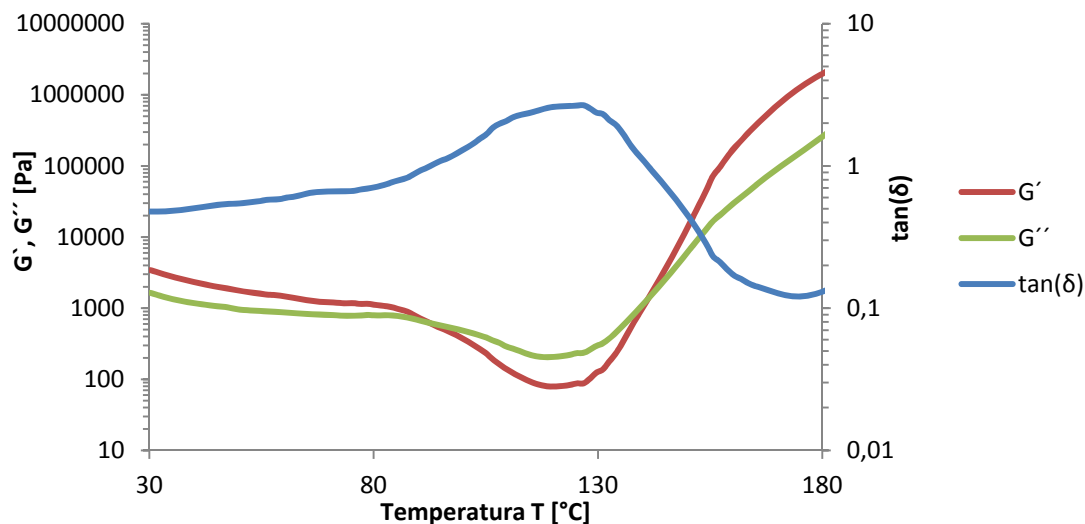


Slika 27: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 60 % UL in 40 % UF lepila nam pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 100 °C oziroma v 425 s od začetka meritve. Tu se krivulji G' in G'' sicer ne sekata, elastični strižni modul G' pa začne naraščati.

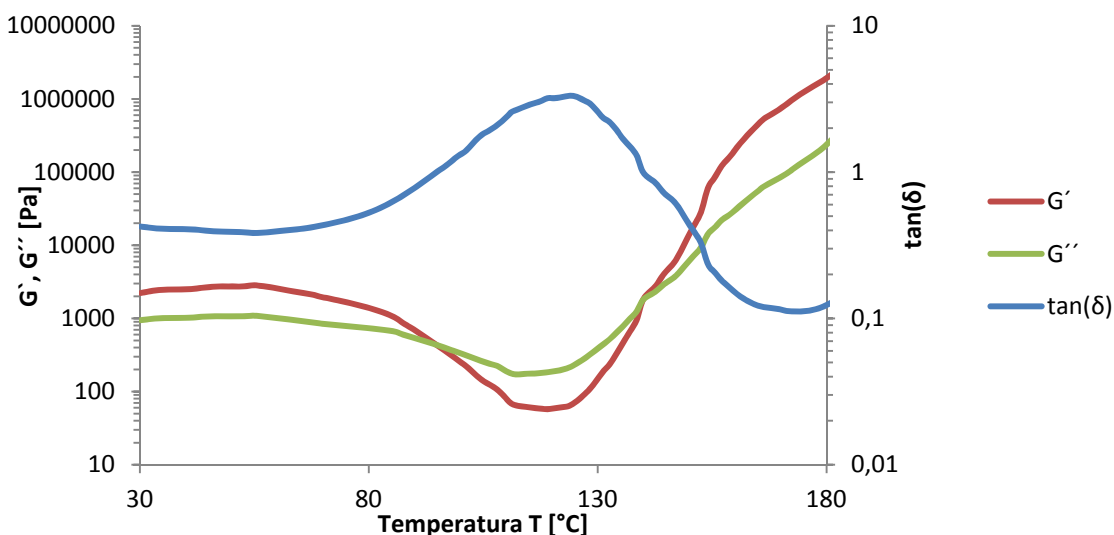
4.4.6 Meritve utrjevanja lepilne mešanice iz 100 % UF z reometrom

Spremembe reoloških lastnosti lepilne mešanice iz 100 % UF lepila med utrjevanjem so prikazane na sliki 28 (prva meritve) in sliki 29 (druga meritve).



Slika 28: Spremembe reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 100 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti prve lepilne mešanice iz 100 % UF nam pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 129 °C oziroma v 595 s od začetka meritve. Tu se krivulji G' in G'' sicer ne sekata, elastični strižni modul G' pa začne naraščati.



Slika 29: Spremembe reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 100 % UF lepila med utrjevanjem

Rezultati sprememb reoloških lastnosti druge lepilne mešanice iz 100 % UF pokažejo, da se točka želiranja lepilne mešanice pojavi pri temperaturi 131 °C oziroma v 606 s od začetka meritve. Tu se krivulji G' in G'' sicer ne sekata, elastični strižni modul G' pa začne naraščati.

4.5 STRIŽNA TRDNOST LEPILNIH SPOJEV

Strižne teste lepilnih spojev smo opravili na univerzalnem testirnem stroju ZWICK/Z005 v skladu s standardom EN 205: 2003. Na osnovi maksimalne izmerjene sile loma smo s pomočjo enačbe (2) izračunali strižno trdnost lepilnih spojev in vizualno ocenili delež loma po lesu. Strižna trdnost in ocenjen delež loma po lesu lepilnih spojev sta prikazana v preglednici 9.

Preglednica 4: Strižna trdnost in delež loma po lesu lepilnih spojev različnih lepilnih mešanic iz UL in UF lepila

Sestava lepilne mešanice	Maksimalna sila loma [N]	Strižna trdnost [N/mm ²]	Delež loma po lesu [%]
100 % UL	1410	7,36	100,0
90 % UL 10 % UF	1370	7,06	87,5
80 % UL 20 % UF	1360	7,05	37,5
10 % UL 90 % UF	1930	10,18	90,0
100 % UF	1860	9,74	100,0

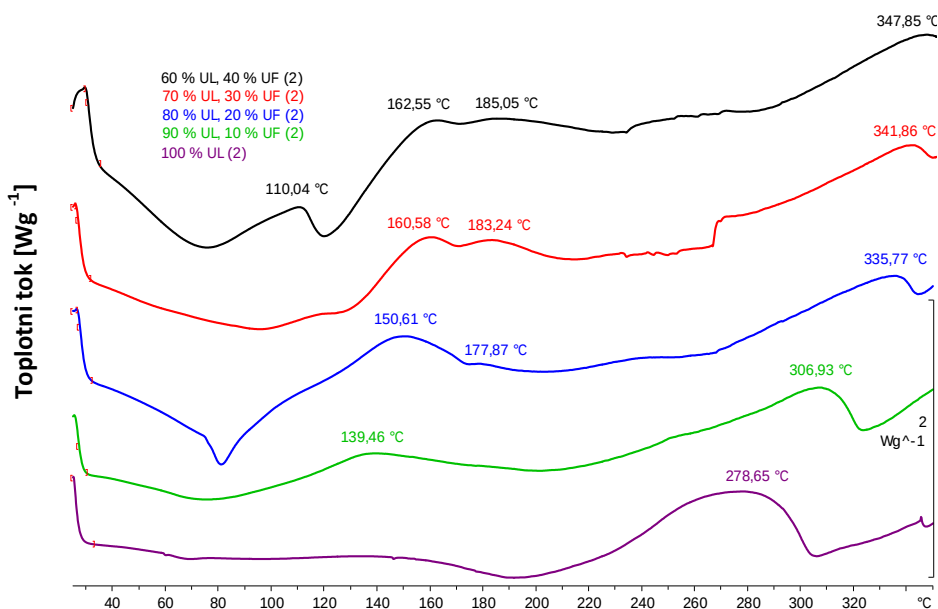
5 RAZPRAVA IN SKLEPI

5.1 RAZPRAVA

V diplomskem projektu smo proučevali utrjevanje različnih mešanic iz utekočinjenega lesa (UL) in urea-formaldehidnega (UF) lepila. Meritve smo opravili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom in z reometrom.

Utekočinjanje lesa smo izvedli z etilen glikolom in žveplovno(VI) kislino. Iz narejenega UL in UF lepila smo pripravili različne lepilne mešanice in ugotavljali njihov čas želiranja. Nato smo izločili mešanice, ki so za nadaljnje raziskovanje utrdile prehitro.

Utrjevanje izbranih lepilnih mešanic iz UL in UF lepila smo najprej spremljali z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Platinast lonček z vzorcem smo postavili v visokotlačno celico naprave in izvedli meritve na temperaturnem območju od 25 °C do 400 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. S pomočjo programske opreme smo pridobili termograme s prikazanimi fizikalnimi in kemijskimi reakcijami, ki so se pojavljale v vzorcu med meritvijo. Na termogramu na sliki 30 so prikazane dobljene krivulje toplotnega toka, ki se je sprostil/porabil ob segrevanju/utrjevanju različnih lepilnih mešanic.



Slika 30: Primerjava DSC termogramov različnih lepilnih mešanic iz UL in UF lepila

Iz primerjave termogramov je razvidno, da z večanjem UF lepila v mešanici z UL, narašča temperatura, pri kateri lepilna mešanica utrjuje. Znano je, da ima UL nizko vrednost pH,

kar v kombinaciji z UF lepilom pospešuje utrjevanje slednjega. Podobno bi lahko rekli tudi za temperaturo, pri kateri prihaja do reakcije UF lepila s komponentami UL. Z zmanjševanjem deleža UL v mešanici se temperatura, pri kateri prihaja do izhlapevanja etilen glikola zvišuje. Manjši kot je delež UL v mešanici, višja je temperatura začetka njegovega utrjevanja. Razpad vseh izmerjenih vzorcev se je začel nad temperaturo 270 °C.

Sledilo je spremljanje utrjevanja lepilnih mešanic z reometrom. Med diskoma reometra smo oblikovali lepilni spoj debeline 0,5 mm in izvedli meritve z oscilatornim testom. Meritve so potekale na temperaturnem območju od 25 °C do 250 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. Rezultati so pokazali spreminjanje reoloških lastnosti v vzorcu med utrjevanjem. V preglednici 10 so prikazani časi do začetka želiranja in temperature, pri kateri se je začelo želiranje ob segrevanju različnih lepilnih mešanic.

Preglednica 50: Povzetek meritev spremljanja utrjevanja lepilnih mešanic z reometrom

Sestava lepilne mešanice	Čas do začetka žel. [s]		Povprečje [s]	Temp. ob začetku žel. [°C]		Povprečje [°C]
	Prva mer.	Druga mer.		Prva mer.	Druga mer.	
100 % UL	540	635	587,5	120	135	127,5
90 % UL 10 % UF	580	570	575,0	127	125	126,0
80 % UL 20 % UF	530	440	485,0	119	103	111,0
70 % UL 30 % UF	390	620	505,0	95	133	114,0
60 % UL 40 % UF	430	425	427,5	102	100	101,0
100 % UF *	595	606	600,5	129	131	130,0

* UF lepilu ni bil dodan katalizator

Glede na podatke v preglednici je razvidno, da ima najkrajši čas do začetka želiranja oziroma najnižjo temperaturo ob začetku želiranja lepilna mešanica, ki je sestavljena iz 60 % UL in 40 % UF lepila. Torej, če želimo narediti lepilno mešanico s čim večjim deležem UL in s čim prejšnjim prehodom v gel stanje, potem uporabimo to recepturo. Po drugi strani pa je lepilna mešanica iz 10 % UL in 90 % UF lepila utrdila še hitreje, zaradi česar meritve sploh ni bilo mogoče opraviti.

Na koncu smo opravili še meritve strižne trdnosti lepilnih spojev iz različnih lepilnih mešanic. Rezultati so pokazali, da je zahteve standarda SIST EN 12765 dosegel le lepilni spoj, narejen z lepilno mešanico iz 10 % UL in 90 % UF lepila, ki je imel strižno trdnost 10,18 MPa. Za uporabo v notranjih prostorih, v katerih vlažnost lesa ne preseže 15 %, je sicer v standardu zahtevana strižna trdnost 10 MPa. Spoji iz lepilnih mešanic, pri katerih prevladuje UL, so dosegli nižje strižne trdnosti. Pri spoju iz 100 % UL je bil delež loma po lesu 100 %, kljub nizki strižni trdnosti (7,36 N/mm²). Razlog za to je prisotnost žveplove

kislina v UL, zaradi katere se je v območju penetracije UL v lamelo površina lesa degradirala, s čimer se je znižala strižna trdnost samega lesa. V primeru lepilnih mešanic z nižjim deležem UL je lom po lesu nižji, kar sovpada s predvidevanji glede poškodovanja površine lesa, zaradi nizke vrednosti pH UL. Dodatek UF lepila v lepilne mešanice je zmanjšal vpliv nizkega pH UL na površino lesa, saj se je pri lepilnih mešanicah z 10 % in 20 % UF lepila delež loma po lesu občutno zmanjšal. Lepilna mešanica iz 100 % UF lepila, tako kot tudi vse ostale, ni dosegla zahtev standarda glede strižne trdnosti za duromerna lepila namenjena uporabi v notranjih prostorih (C1).

5.2 SKLEPI

V diplomskem projektu smo proučevali utrjevanje mešanic iz različnih deležev UL in UF lepila. Les topola smo utekočinili s postopkom utekočinjanja z etilen glikolom in žveplovo(VI) kislino. Izračunan delež utekočinjenega lesa v zmesi je bil 94,34 %. Utrjevanje lepilnih mešanic smo proučevali s kemijskega in mehanskega vidika z uporabo diferenčne dinamične kalorimetrije in reometra. Ugotovili smo tudi strižno trdnost formiranih lepilnih spojev.

Na osnovi rezultatov opravljene raziskave lahko zapišemo naslednje sklepe:

- Čas želiranja lepilnih mešanic se je skrajševal z zmanjševanjem deleža UL oz. povečevanjem deleža UF lepila v lepilni mešanici.
- Želiranje lepilne mešanice iz UL in UF lepila se je pričelo v temperaturnem območju med 95 °C in 135 °C.
- Temperatura, pri kateri je prišlo do reakcije UF lepila s komponentami UL, je znašala od 135 °C do 190 °C.
- Zahtevano strižno trdnost za C1 trajnostni razred je dosegel le lepilni spoj, narejen z lepilno mešanico iz 10 % UL in 90 % UF lepila.
- Manj kot je bilo UL v lepilni mešanici, manjši je bil lom po lesu lepilnega spoja.

Rezultati raziskave so nam omogočili podroben vpogled v dogajanja znotraj celotnega procesa utrjevanja, ki se pojavijo pri segrevanju lepilnih mešanic z različnimi deleži UL in UF lepila. V nadaljevanju raziskav bi bilo smiselno proučiti optimalne parametre stiskanja pri lepljenju lesa z izbrano lepilno mešanico iz UL in UF.

6 VIRI

- Antonović A., Jambrečković V., Kljak J., Španić N., Medved S. 2010. Influence of Urea-Formaldehyde Resin Modification with Liquefied Wood on Particleboard Properties. *Drvena industrija*, 61: 5 – 14
- Čuk N., Kunaver M., Grojzdek J. E., Medved S. 2012. Utekočinjanje lesa s pomočjo ultrazvoka in izdelava ivernih plošč z uporabo lepilnih mešanic z dodanim utekočinjenim lesom. *Les*, 64: 116 – 122
- Differential scanning calorimetry
<http://pslc.ws/macrog/dsc.htm> (23. 6. 2012)
- Gregorc N. (25. 6. 2012). Diferenčna dinamična kalorimetrija
<http://iskraemeco-lab.si/cob/show/36> (25. 6. 2012)
- Kariž M., Šernek M. 2009. Spremljanje reoloških lastnosti lepil med utrjevanjem. *Les*, 61: 178 - 187
- Kariž M., Šernek M. 2012. Utrjevanje PVAc lepila pri lepljenju termično modificiranega lesa. *Les*, 64: 57 – 62
- Kunaver M., Medved S., Čuk N., Jasiukaitytė E., Poljanšek I., Strnad T. 2009. Application of liquefied wood as a new particle board adhesive system. V: *Bioresource technology*: 1361 – 1368
- Kunaver M., Čuk N., Medved S. 2010. Kemijska pretvorba in uporaba lesne biomase.
<http://www.vstp.si/Portals/0/Content/novice/kunaver.pdf> (25.6.2012)
- Resnik J. 1997. Lepila in lepljenje lesa. 1. ponatis. Ljubljana, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo: 105 str.
- SIST EN 205. 2003. Lepila - Lepila za les za nekonstrukcijsko uporabo - Ugotavljanje natezno strižne trdnosti spojev s preklopom
- SIST EN 12765. 2002. Razvrstitev duromernih lepil za les za nekonstrukcijsko uporabo
- Šernek M., Kutnar A. 2009. Aminoplastična lepila. *Les*, 61: 47 – 53
- Šernek M., 2009. Reometer ARES G2- Raziskovalna oprema nove generacije na oddelku za lesarstvo. *Les*, 61: 211 – 212
- Tišler V. 2002. Utekočinjen les in njegova uporaba. *Les*, 54: 281 – 284
- Ugovšek A., Šernek M. 2011a. Kinetika in mehanizmi utekočinjanja lesa. *Les*, 63:405 – 411
- Ugovšek A., Šernek M. 2009. Naravni materiali za izdelavo sodobnih lepil za les: tanin, lignin in utekočinjen les. *Les*, 61: 451 – 458
- Ugovšek A., Šernek M. 2012. Proučevanje vpliva količine katalizatorja na utrjevanje urea-formaldehidnega in melamin-urea-formaldehidnega lepila z diferenčno dinamično kalorimetrijo. *Les*, 64: 6 – 11

Ugovšek A., Šernek M. 2012. Visokotlačni diferenčni dinamični kalorimeter- HP DSC 1. Les, 64: 34

Ugovšek A., Pavlič M., Petrič M., Šernek M. 2012. Vpliv temperature in časa utrjevanja na površinske in kemijske lastnosti premaza iz utekočinjenega lesa. Les, 64: 168 – 174

Ugovšek A., Šernek M. 2011b. Vpliv vrednosti pH utekočinjenega lesa na strižno trdnost in trajnost zlepljenih spojev. Les, 63: 232 – 237

ZAHVALA

Zahvaljujem se izr. prof. dr. Milanu Šerneku za usmerjanje pri nastajanju in oblikovanju diplomskega projekta. Hvala tudi prof. dr. Marku Petriču za recenzijo diplomskega projekta.

Iskreno se zahvaljujem Alešu Ugovšku, ki mi je pomagal pri meritvah.

Hvala moji družini, ki me je ves čas nastajanja diplomskega projekta vzpodbujala.

PRILOGE

Priloga A: Statistika strižnega obremenjevanja lepilnih spojev posameznih lepilnih mešanic iz UL in UF lepila

Delež komponent	Statistični podatek	Površina strižne ploskve [mm ²]	Maksimalna sila loma [N]	Strižna trdnost [N/mm ²]	Delež loma po lesu [%]
100 % UL	Povprečje	191,00	1410,00	7,36	100,00
	Standardni odklon	4,93	236,00	1,15	0,00
	Koeficient var. [%]	2,59	16,78	15,56	0,00
90 % UL, 10 % UF	Povprečje	194,00	1370,00	7,06	87,50
	Standardni odklon	3,06	195,00	0,99	27,00
	Koeficient var. [%]	1,58	14,26	13,95	30,86
80 % UL, 20 % UF	Povprečje	193,00	1360,00	7,05	37,50
	Standardni odklon	2,87	355,00	1,83	31,73
	Koeficient var. [%]	1,49	26,10	25,88	84,62
10 % UL, 90 % UF	Povprečje	190,00	1930,00	10,18	90,00
	Standardni odklon	4,28	389,00	2,10	24,15
	Koeficient var. [%]	2,26	20,14	20,65	26,84
100 % UF	Povprečje	190,00	1860,00	9,74	100,00
	Standardni odklon	2,87	141,00	0,66	0,00
	Koeficient var. [%]	1,51	7,60	6,76	0,00

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jure ŽIGON

**UTRJEVANJE LEPILNIH MEŠANIC IZ
UTEKOČINJENEGA LESA IN UREA-
FORMALDEHIDNEGA LEPILA**

DIPLOMSKI PROJEKT

Univerzitetni študij – 1. stopnja

Ljubljana, 2012